

Universidad Nacional de San Luis

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y Naturales

Departamento de Física



“Desarrollo de un nuevo método teórico-computacional para la determinación del punto crítico en transiciones de fase del tipo evaporación-condensación”

Tesis para optar por el grado de Doctor en Física

Aspirante: Lic. Gonzalo Dos Santos

Asesor científico: Dr. Daniel H. Linares

Co-Asesor Científico: Dr. Antonio J. Ramirez Pastor

San Luis

2019

Índice general

1. Introducción	5
1.1. Adsorción de Moléculas Lineales y Rígidas	7
1.2. Objetivos	15
2. Antecedentes	17
2.1. Adsorción de Dímeros	17
2.1.1. Dímeros con interacciones laterales repulsivas	18
2.1.2. Dímeros con interacciones laterales atractivas	25
2.2. k -meros atractivos	29
3. Transiciones de Fase	34
3.1. Introducción	34
3.2. Clasificación de las Transiciones de Fase	35
3.3. Transición de Primer Orden y Punto Crítico	38
3.4. Transiciones de Fase de Segundo Orden o Continuas y Exponentes Críticos	44
3.4.1. Universalidad	47
3.5. Escaleo Finito	50
3.6. Cumulante de Binder	56
4. Modelos y Aproximaciones teóricas	60
4.1. Introducción	60
4.2. Modelo de Gas de Red	61

4.3.	Adsorción en monocapa: Isoterma de Langmuir	65
4.4.	Gas de red de k -meros adsorbidos en 1D sin interacciones laterales . . .	69
4.5.	Gas de red de k -meros adsorbidos en 1D con interacciones laterales . .	72
4.6.	Gas de red de k -meros n -dimensional sin interacciones laterales	77
4.7.	Gas de red de k -meros n -dimensional con interacciones laterales: Apro- ximaciones teóricas	79
4.7.1.	Aproximación de Bragg-Williams o de Campo Medio	79
4.7.2.	Aproximación Cuasi-Química (CQ)	82
5.	Simulación de Monte Carlo	88
5.1.	Introducción	88
5.2.	Estimador	89
5.3.	Muestreo de Importancia	91
5.4.	Cadenas de Markov	93
5.5.	Algoritmo de Metrópolis	95
5.6.	Parallel Tempering	97
5.7.	Histogram Reweighting	102
5.7.1.	Metodología: Single-Histogram	103
5.7.2.	Coexistencia y Diagrama de Fases	105
5.7.3.	Método de Múltiples Histogramas	106
6.	Método del Máximo del Cumulante para la determinación del punto crítico en sistemas condensación-evaporación.	108
6.1.	Modelo	110
6.2.	Simulación de Monte Carlo	113
6.3.	Algoritmo	116
6.4.	Variables Termodinámicas	117
6.5.	Método del Máximo del Cumulante	119
6.6.	Resultados	125

6.7. Conclusiones	137
7. Termodinámica estadística de la adsorción en 2D de varillas rígidas alineadas con interacciones atractivas: Teoría y simulación de Monte Carlo	139
7.1. Introducción y antecedentes	140
7.2. Modelo de gas de red y esquema de simulación	142
7.2.1. El modelo	142
7.2.2. Simulación de Monte Carlo	143
7.2.3. Resultados de la simulación	146
7.3. Aproximación analítica y comparación entre los resultados teóricos y las simulaciones	153
7.3.1. Aproximación analítica para la fase Nemática (NMF)	153
7.3.2. Comparación entre los resultados teóricos y las simulaciones de MC	158
7.3.3. Conclusiones	163
8. Bases y Fundamentos Teóricos del Método del Máximo del Cumulan- te	165
8.1. Introducción	165
8.2. Teoría: Relación entre el máximo del cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma	167
8.2.1. Sistema Finito	167
8.2.2. Límite Termodinámico	179
8.3. Simulaciones de Monte Carlo	181
8.3.1. Modelo	181
8.3.2. Detalles de las simulaciones de Monte Carlo	184
8.3.3. Resultados	185
8.4. Sumario y Conclusiones	189

8.5. Apéndice: Análisis alternativo	192
9. Conclusiones Generales y Perspectivas Futuras	195
9.1. Perspectivas Futuras	198

Capítulo 1

Introducción

La ciencia de los materiales es, hoy en día, el campo con mayor actividad en la investigación científica a nivel mundial. El creciente interés por esta rama de la ciencia está justificado y soportado por las numerosas aplicaciones e innovaciones tecnológicas que se pueden desarrollar a partir de ésta. Como su nombre lo sugiere, la ciencia de materiales se encarga de estudiar las propiedades químicas y físicas de los distintos materiales, buscando establecer relaciones entre estas propiedades y la estructura macroscópica y cómo adaptar estos materiales para diferentes aplicaciones.

Dentro de la ciencia de los materiales encontramos la Ciencia de Superficies, que como su nombre lo anuncia, estudia los procesos y fenómenos químicos y físicos que tienen lugar en la superficie de los materiales o en la interfase de dos fases, como por ejemplo en la interfase de un sólido con un líquido o con un gas. Podemos reconocer fácilmente varios fenómenos cotidianos que tienen lugar a nivel superficial, como por ejemplo la oxidación de un metal por la interacción de los átomos de su superficie con las moléculas de oxígeno presentes en el aire que se depositan en la misma, el depósito de moléculas de vapor de agua sobre la superficie de vidrios y espejos o la interacción de las partículas de jabón con la superficie del agua cuando nos lavamos las manos. Uno de los fenómenos superficiales más importante y estudiado actualmente es la *adsorción* de gases sobre la superficie de un sólido o un líquido.

La *adsorción* es el fenómeno de adherencia de moléculas de un gas sobre la superficie del adsorbente [1], a diferencia de la *absorción* donde la interacción se produce en el "interior" o en el seno del absorbente [2, 3]. Si observamos la distribución de átomos en el "bulk" o seno de un sólido, Figura 1.1, podemos apreciar que las fuerzas sobre cada elemento debidas a la interacción con el resto de los átomos están perfectamente balanceadas mientras que los átomos de la superficie están rodeados por menos vecinos, produciendo un desbalance energético en la superficie del sólido. Estas interacciones no compensadas son las que proveen de un potencial atractivo a la superficie, permitiendo a los átomos superficiales interaccionar con las moléculas de un gas en contacto con ella, generando así las condiciones para la *adsorción*. La adsorción se presenta en dos formas bien conocidas, adsorción física y adsorción química, donde cada una de ellas tiene sus propias características. La adsorción física se caracteriza por presentar interacciones débiles del tipo Van der Waals entre las moléculas del adsorbato y las del adsorbente, como por ejemplo interacciones dipolo-dipolo. Generalmente se trata de adsorción reversible, es decir, las moléculas se pueden "despegar" o *desorber* de la superficie y además las moléculas adsorbidas pueden formar mono-capas o multi-capas. Un ejemplo de adsorción física es el ya mencionado depósito de moléculas de vapor de agua sobre la superficie de un vidrio. Por otro lado, la adsorción química presenta enlaces fuertes de tipo covalente entre las moléculas del adsorbato, que da lugar a la formación de mono-capas en la superficie del adsorbente. La oxidación de un metal por la interacción de las moléculas de oxígeno con su superficie es un ejemplo característico de adsorción química.

La importancia y el creciente interés por la adsorción y otros fenómenos relacionados, radica en que actualmente se conocen diversos procesos que son cruciales para la ciencia y la industria moderna, como por ejemplo: catálisis heterogénea, oxidación, lubricación, crecimiento, procesos separativos con membranas, captura de gases en medios porosos, etc. [4, 5, 6, 7]

Además de las importantes aplicaciones mencionadas anteriormente, es fácilmente

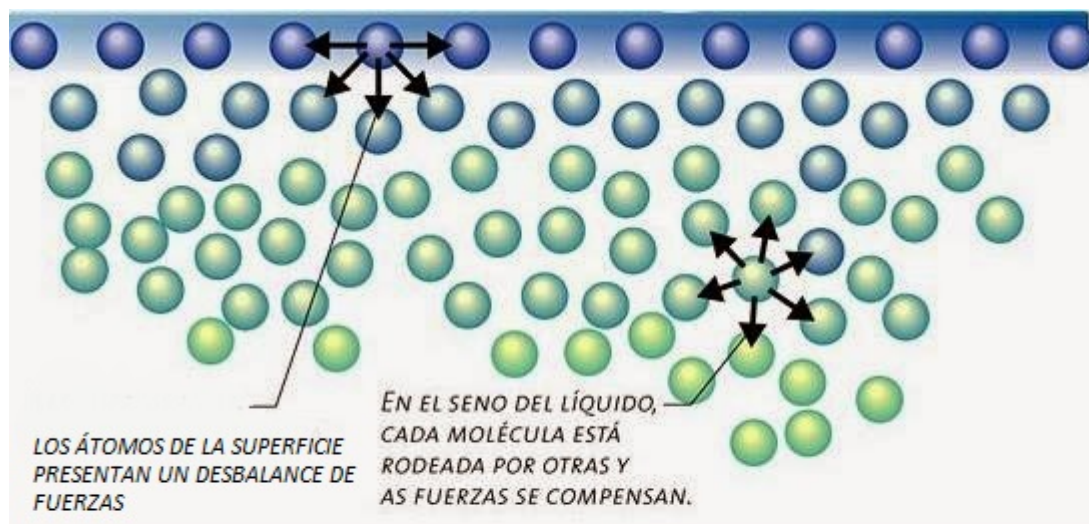


Figura 1.1: Representación esquemática de las interacciones en un material adsorbente

reconocible el gran potencial de la temática para desarrollar nuevas e innovadoras tecnologías. Además queremos remarcar que también es necesario desarrollar nuevos marcos teóricos y ahondar aún más en la física del fenómeno para lograr una descripción cada vez más acabada. Con este objetivo en mente, la ciencia ataca el problema desde tres diferentes metodologías: el experimento, la teoría y la simulación computacional. En el presente trabajo, nos enfocamos en el marco teórico y sobre todo en la simulación computacional.

1.1. Adsorción de Moléculas Lineales y Rígidas

Como se mencionó previamente, la adsorción es el deposito de moléculas de un gas en la superficie de un adsorbente. Por ejemplo si tenemos un gas en contacto con la superficie de algún material adsorbtivo, las moléculas del gas comenzarán a interactuar con la superficie debido a las energías de interacción mencionadas en la sección anterior, adsorbiéndose y desorbiéndose constantemente en la superficie hasta alcanzar un estado de equilibrio. El eje central de nuestra investigación es la adsorción (y desor-

ción) de *moléculas lineales* del tipo "varillas" rígidas sobre sustratos bidimensionales. La importancia de esta temática radica en que muchos gases tales como, por ejemplo, algunos hidrocarburos como los n -alcanos o n -alquenos, están compuestos de moléculas lineales que se comportan aproximadamente como una varilla rígida y claramente la adsorción de estos gases es un tema de gran interés tanto para la Física como para la Industria [8, 9, 10, 11].

El problema se ataca principalmente desde la Mecánica Estadística, generalmente dentro del conjunto Gran Canónico donde el fenómeno se estudia como una superficie bidimensional en contacto con un reservorio de moléculas a temperatura T y potencial químico μ . A partir de estas ideas, necesitamos hacer ciertas simplificaciones y suposiciones que nos permitan aplicar este formalismo de manera exitosa. De esta manera, mirando el mapa energético de una superficie típica, podemos reconocer fácilmente la presencia y periodicidad de mínimos energéticos, que son las posiciones donde finalmente se depositarán las moléculas adsorbidas. Con esto en mente, se modela la superficie como una red regular de sitios adsorptivos donde cada uno de ellos representa un mínimo del potencial adsorptivo que puede albergar a una molécula o a un segmento de la misma. Por otro lado, las moléculas son representadas por un arreglo lineal de segmentos individuales e idénticos, donde cada segmento puede ser adsorbido sólo en un sitio de la red. Es decir, una molécula de longitud k se representa mediante k segmentos individuales orientados en una dimensión y con una separación entre ellos igual a la constante de red a . Una partícula de tamaño k definida de esta manera recibe el nombre de k -mero. De esta manera una molécula de un solo elemento será un *monómero* (y ocupará un sólo sitio de la red cuando sea adsorbida), aquella que tenga dos unidades estructurales será un *dímero* (y ocupará dos sitios de la red), la que contenga tres se llamará *trímero* y así siguiendo. Así por ejemplo, un hidrocarburo como el butano (aproximadamente lineal) es representado por una formación de cuatro segmentos individuales (*tetrámero*), donde cada una de sus unidades representa un átomo de Carbono con sus correspondientes Hidrógenos. Ver Figura 1.2.

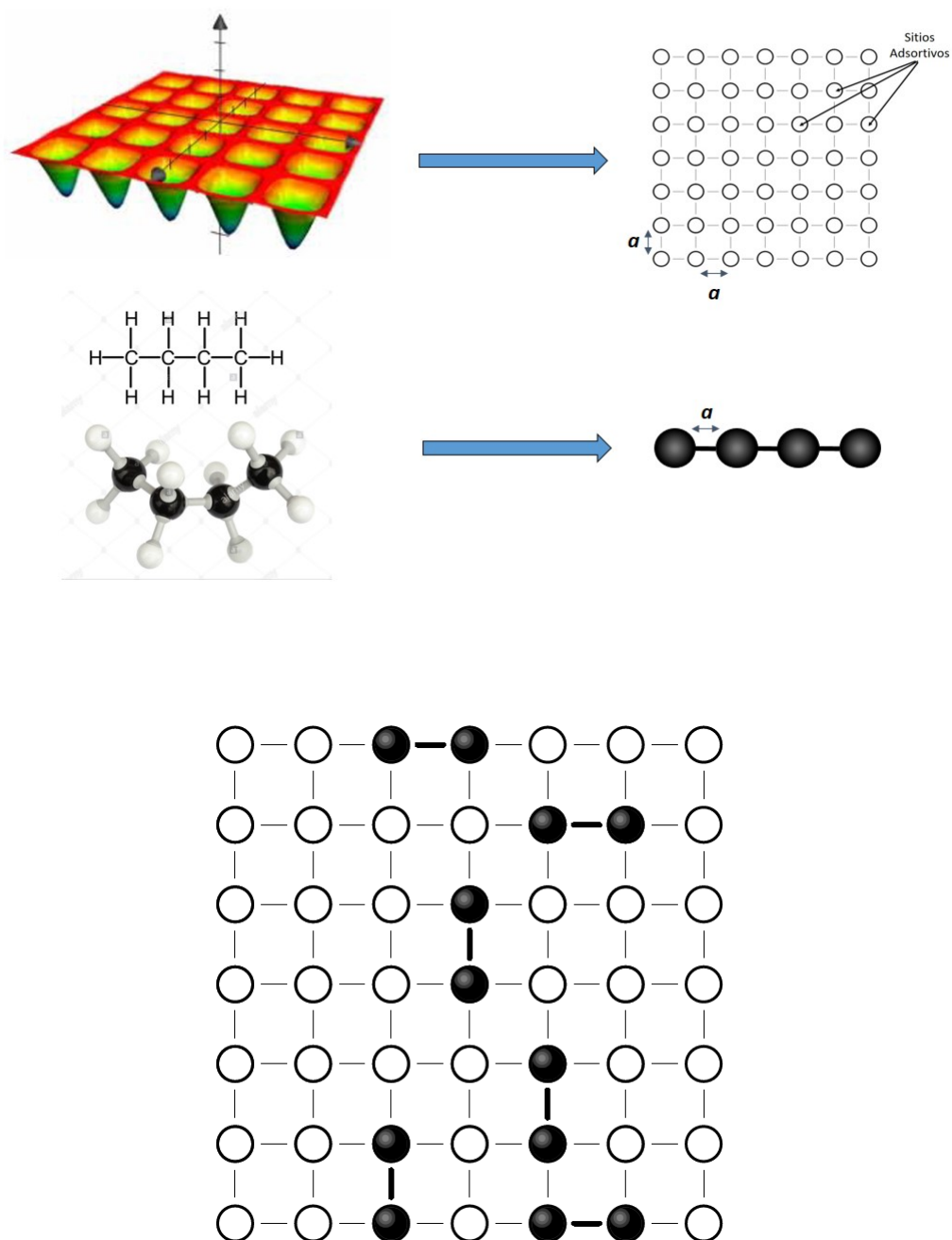


Figura 1.2: Debido al comportamiento periódico del potencial adsortivo de una superficie, ésta se modela como una red regular de sitios adsortivos donde cada uno de ellos corresponde a un mínimo de potencial y puede albergar a un monómero (Imagen superior). Una molécula lineal como el butano se modela como una cadena de cuatro segmentos idénticos llamada *tetrámero* (Imagen Media). Por ultimo, en la imagen inferior se muestra una red donde se han adsorbido algunos *dímeros*. Se puede observar que cada sitio alberga sólo un segmento del k -mero

Un modelo desarrollado en base a estas suposiciones se conoce como modelo de "gas de red" con múltiple ocupación de sitio y será explicado en mayor detalle en la sección 4.2. Bajo este formalismo sólo unos pocos casos pueden ser resueltos analíticamente de forma exacta. El caso más conocido es el de monómeros adsorbidos sobre redes unidimensionales, el cual puede ser resuelto de forma exacta ya que es un problema análogo al modelo de Ising en 1D [12], el cual posee solución exacta. En sistemas unidimensionales han sido resueltos analíticamente también los casos de adsorción de k -meros de cualquier tamaño, tanto para el modelo sin interacciones a primeros vecinos como para el caso donde la energía de interacción está presente [13, 14]. Estas soluciones fueron posibles ya que en ambos casos (con o sin interacciones) el problema puede ser "mapeado" hacia el modelo de Ising 1D exactamente soluble. Cuando pasamos a redes en dos dimensiones, el problema se complejiza y sólo se ha podido resolver analíticamente el caso de monómeros en redes cuadradas a cubrimiento fijo $\theta = 0,50$. Esto se debe a que el modelo de Ising en 2D tiene solución exacta sólo a campo cero, que es equivalente a tener potencial químico cero $\mu = 0$ en el sistema de adsorción de *monómeros* y a ese valor del potencial químico el cubrimiento es $\theta = 0,5$ [15]. Es evidente la creciente complejidad cuando atacamos el problema de adsorción bidimensional de moléculas poliatómicas, lo que ha resultado en un desafío extremadamente difícil para obtener expresiones exactas en este tipo de sistemas. Por este motivo, sólo se han desarrollado algunas aproximaciones teóricas que permiten una mejor descripción del problema, las que serán desarrolladas en el capítulo 4.

Esta clase de sistemas exhiben fenómenos muy diversos e interesantes dependiendo de si existe o no alguna interacción entre los k -meros depositados en la red y de la intensidad y características de esta interacción. En el caso en que las moléculas adsorbidas sólo interaccionan entre sí con la interacción de volumen excluido, la dinámica del sistema es conducida por Entropía y se ha demostrado que el sistema experimenta una transición de fase de tipo orientacional. Ésta se conoce como transición Isotrópico-Nemática ($I-N$), ya que está caracterizada por un cambio en la orientación promedio

de la moléculas, pasando de un estado "desordenado" o Isotrópico hacia un estado Nemático en donde las moléculas se encuentran "alineadas" según una orientación preferencial [16, 17]. Quizás la característica más llamativa de esta transición es que la misma se presenta para k -meros de tamaño $k \geq 7$ y desaparece para moléculas de cadenas más cortas; además la transición subsiste aún en el caso donde las moléculas interactúan a primeros vecinos [18, 19]. La Figura 1.3 muestra la evolución del sistema antes y después de la transición, donde puede verse que a presiones bajas (o bajo potencial químico) existen relativamente pocas moléculas adsorbidas y la distribución de orientaciones es aproximadamente uniforme. A medida que la presión aumenta, el cubrimiento de la red va creciendo cada vez más hasta alcanzar un valor crítico. Si aumentamos la presión más allá de este límite, vemos que el sistema sufre una transición hacia un estado "ordenado" o Nemático, donde las moléculas se re-ordenan alineándose según alguna dirección preferencial. También se ha determinado, entre otras cosas, que la transición Isotrópico-Nemática es de segundo orden y pertenece a la universalidad de Ising 2D.

Para el caso donde cada k -mero puede interactuar con sus vecinos más cercanos, podemos dividir el problema según el tipo interacción; atractiva o repulsiva. Sin lugar a dudas el caso repulsivo ha sido (y es) largamente el más estudiado y se han encontrado propiedades muy interesantes en estos sistemas. Tal es el caso del estudio realizado por Romá et.al [20], donde los autores estudiaron el efecto de las interacciones repulsivas en un sistema de varillas rígidas mediante simulaciones de Monte Carlo y aproximaciones teóricas. El estudio se basó en el comportamiento crítico de estas moléculas adsorbidas sobre redes cuadas a cubrimiento fijo $\theta = 0,50$ para distintos tamaños de las varillas. Los resultados obtenidos indican que existe una transición de fase posicional-orientacional que separa la fase desordenada de una fase ordenada $(2k+2)$, caracterizada por una repetición de filas alternadas de k -meros adsorbidos separados por k sitios consecutivos vacíos como se muestra en la Figura 1.4.

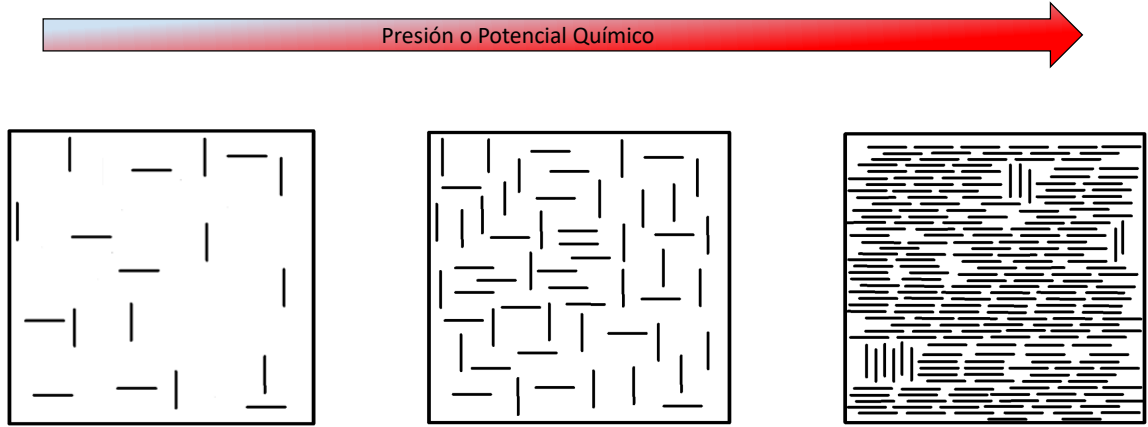


Figura 1.3: Tres «snapshots» obtenidas de una típica simulación de Monte Carlo. Se observa que al aumentar el potencial químico el sistema sufre una transición de un estado Isotrópico hacia un estado Nemático caracterizado por un orden orientacional de largo alcance.

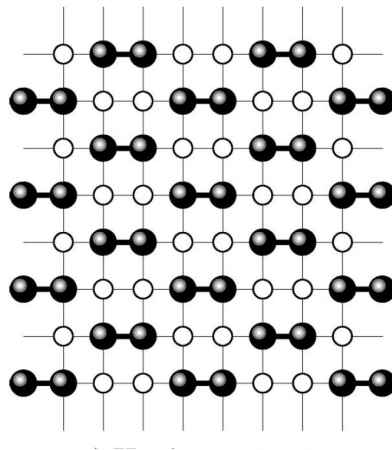


Figura 1.4: Fase $2k+2$ para dímeros con interacciones repulsivas a cubrimiento $\theta = 0,5$

También determinaron que la temperatura crítica a la cual se produce la transición depende fuertemente del tamaño del k -mero y que la misma presenta características típicas de una transición de segundo orden para todos los valores de k . A diferencia de la transición Isotrópico-Nemática, esta transición se presenta, en principio, para cualquier tamaño de k -mero. Luego, los autores Pasinetti y col. [21], re-visitaron el problema y encontraron que la transición es de segundo orden sólo para el caso de monómeros ($k=1$) y de primer orden para $k \geq 2$, encontrándose un escenario similar para el caso de redes triangulares a cubrimiento fijo, $\theta = (\frac{k}{2k+1})$.

En cuanto al caso con interacciones atractivas, el estudio ha estado centrado casi exclusivamente en el efecto de éstas sobre la transición Isotrópico-Nemática. De esta manera Longone y col. [19] lograron demostrar que la transición I - N subsiste aún en presencia de interacciones laterales atractivas y que éstas afectan fuertemente el cubrimiento crítico para cada tamaño de k -mero como se mencionó anteriormente. Cuando la interacción lateral es lo suficientemente fuerte, se produce una transición del tipo "condensación" para todo tamaño de k -mero que no ha sido estudiada en mayor detalle. Este es el caso del estudio realizado por Ramirez Pastor y col. [22], quienes estudiaron un sistema de *dímeros* adsorbidos sobre redes cuadradas en el que muestran claramente que las isothermas de adsorción presentan una discontinuidad al aumentar la interacción lateral, Figura 1.5.

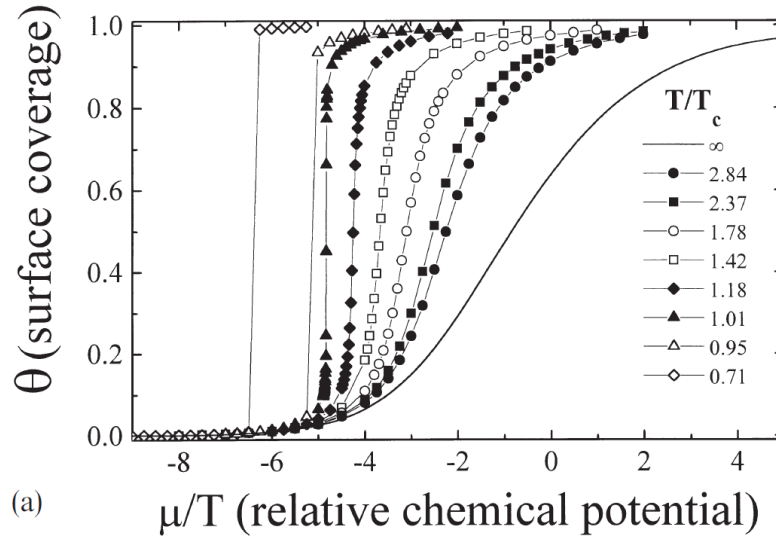


Figura 1.5: Isotermas de adsorción reportadas en [22] para dímeros homonucleares con interacciones atractivas para diferentes temperaturas. La discontinuidad que se observa para temperaturas menores que $T = 1,01$ se atribuye a una transición de primer orden.

Los autores atribuyen esta discontinuidad a una transición de fase de primer orden y calculan la temperatura crítica y el diagrama de fase utilizando un método basado en el escaleo de tamaño finito del calor específico. Por otro lado, el estudio de esta transición para tamaños más grandes de k -meros fue realizado por Longone *et al* [19], donde determinaron la temperatura crítica de esta transición de primer orden en función del tamaño del k -mero. El método utilizado para esta determinación tiene un carácter mas bien fenomenológico y consiste en construir (a partir de simulaciones de Monte Carlo) varias isotermas a diferentes temperaturas buscando aquella isoterma que presente una discontinuidad. Esto se puede observar esquemáticamente en la Figura 1.6 a). A partir de este método los autores logran determinar la dependencia de la temperatura crítica como función del tamaño de la molécula k , esto se muestra en la Figura 1.6 b) junto con dos conjuntos de isotermas para $k=7$ y $k=10$.

Los trabajos introducidos aquí de manera resumida serán ampliados y presentados en mayor detalle junto con otros estudios relevantes a los objetivos de la presente tesis, en el siguiente capítulo.

Sin embargo, más allá de los dos trabajos mencionados y los que se presentarán

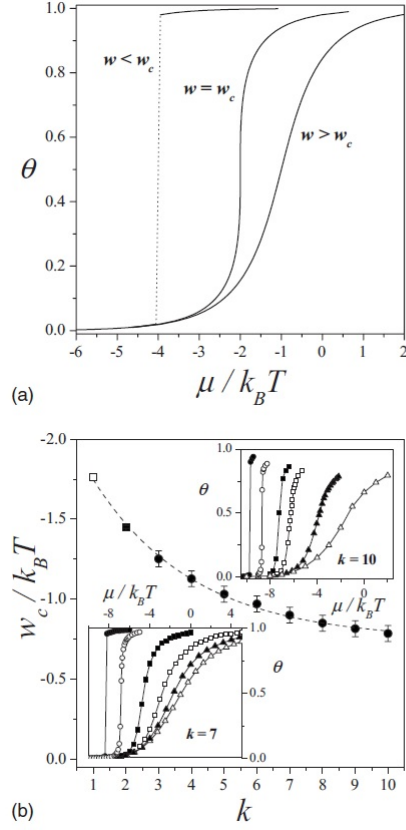


Figura 1.6: Gráficas correspondientes al trabajo de la referencia [19]. (a) Representación esquemática de las isothermas crítica, supercrítica y subcrítica. Estimando la posición de la isoterma crítica los autores calculan la interacción crítica w_c . (b) Resultados de interacción crítica w_c en función del tamaño del adsorbato k , junto con dos conjuntos de isothermas correspondientes a $k = 7$ y $k = 10$.

en el capítulo 2, no existen en la actualidad muchos otros estudios de esta transición de condensación para el caso de interacciones atractivas en k -meros homonucleares. Por otro lado, estos estudios se han llevado acabo utilizando algunos métodos que no son los más precisos o adecuados para calcular la temperatura crítica de transición y construir el diagrama de fase.

1.2. Objetivos

El principal objetivo del presente trabajo es re-visitarse el estudio de la transición de condensación con el objetivo de obtener mejores resultados para lograr una comprensión más profunda. De esta manera, presentaremos el desarrollo de un método que permite

calcular la temperatura crítica de la transición de fase de condensación y obtener los diagramas de fase de una manera más precisa que los métodos utilizados en los trabajos mencionados. Luego nos proponemos estudiar la fase nemática, obtener la temperatura crítica para cada tamaño de k -mero y construir un diagrama similar al de la Figura 1.6. Por último, presentaremos argumentos matemáticos que permiten respaldar y dar una explicación a las bases teóricas del método desarrollado el cual se aplicará, en esta última parte, al estudio de cuatro sistemas distintos del tipo condensación-evaporación. Los sistemas empleados fueron: k -meros en redes cuadradas y triangulares, k -meros tortuosos con forma de " S " o S -meros sobre redes cuadradas y partículas de geometría cuadrada del tipo baldosas de tamaño $k \times k$ o k^2 -meros sobre redes cuadradas, los que se usaron para ejemplificar y poner de manifiesto la generalidad de dicho método.

Capítulo 2

Antecedentes

En el capítulo anterior presentamos de manera introductoria algunos estudios previos relacionados en forma directa con la presente tesis. El objetivo del presente capítulo es revisar con mayor detalle estos estudios así como también introducir y analizar otros antecedentes existentes en la literatura, pertinentes a los estudios presentados en los capítulos 6, 7 y 8.

2.1. Adsorción de Dímeros

En el estudio de sistemas con *múltiple* ocupación de sitio, el adsorbato o molécula más simple que surge naturalmente es aquella que una vez adsorbida ocupa dos sitios adyacentes de la red. Este tipo de molécula o agente recibe el nombre de *dímero*, y a continuación re-visitaremos los aspectos más salientes de estudios previos llevados a cabo sobre este tipo de sistemas. La adsorción de dímeros es un caso casi emblemático del estudio de la adsorción en las ciencias de superficie y en la termodinámica estadística, y es sin duda uno de los más intrigantes. Probablemente la primera contribución a esta temática se remonta al año 1937, cuando Fowler y Rushbrooke [23] aportaron una aproximación para extender la estadística de soluciones ideales a soluciones binarias compuestas por moléculas de distintos tamaños. Más tarde Kasteleyn [24, 25] obtuvo una solución exacta para el caso de dímeros, pero sólo para cubrimientos superficia-

les cercanos a la unidad o densidades compactadas. Los fenómenos más interesantes se observan sin embargo, cuando existe algún tipo de energía de interacción entre los dímeros adsorbidos. Las interacciones pueden ser repulsivas o atractivas, presentando cada una de ellas diferentes propiedades y dando lugar a una amplia gama de distintos fenómenos y transiciones de fase. A continuación presentaremos los resultados más sobresalientes presentes en la literatura con respecto a esta temática.

2.1.1. Dímeros con interacciones laterales repulsivas

El problema de la adsorción de dímeros con interacciones repulsivas a primeros vecinos, ha sido sin duda ampliamente más estudiado que el caso atractivo, y como resultado se han conseguido gran variedad de resultados interesantes. En esta sección resumiremos algunos de ellos, en particular los más relevantes a los efectos de este trabajo.

Un fenómeno muy interesante es el ordenamiento de los dímeros adsorbidos a densidad intermedia, por ejemplo $\theta = 0,5$, en varios tipos de redes bidimensionales. Uno de los primeros estudios relevantes en esta temática fue aquel realizado por Phares [26] utilizando redes semi-infinitas mediante el método de Matriz de Transferencia. En dicho estudio los autores calculan la Entropía de dímeros en redes 2D de M sitios en una dirección e infinitos sitios en la otra dirección y encontraron que existe un número finito de estructuras ordenadas para el caso de interacciones repulsivas a primeros vecinos. Unos pocos años mas tarde, Ramirez Pastor et.al [22] estudiaron el mismo problema de adsorción de dímeros homonucleares repulsivos sobre superficies homogéneas mediante simulaciones de Monte Carlo. Basados en el modelo de gas de red y a partir de simulaciones para diferentes temperaturas, los investigadores obtuvieron las isothermas de adsorción que se muestran en la Figura 2.1. En estas gráficas se observa que por debajo de cierta temperatura crítica, la isoterma presenta 2 "escalones"; uno en $\theta_c = 1/2$ y otro en $\theta_c = 2/3$, confirmando los resultados obtenidos anteriormente por Phares [26]. Los autores argumentan que estos "escalones" corresponden a la formación de diferentes

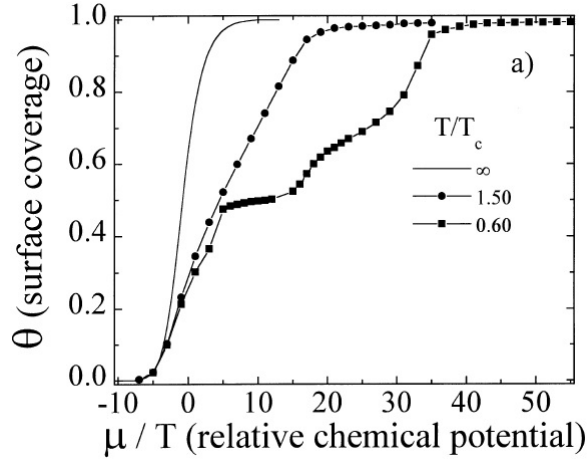


Figura 2.1: Isotermas de adsorción para dímeros repulsivos sobre redes cuadradas, obtenidas por Ramirez et.al [22] mediante simulación de Monte Carlo. Se puede observar que para temperaturas más bajas que la temperatura crítica las isotermas presentan dos "escalones" que se corresponden con la formación de estructuras ordenadas a $\theta_c = 1/2$ y a $\theta_c = 2/3$.

tipos de estructuras ordenadas, como veremos a continuación: La primera estructura se forma a $\theta_c = 1/2$ y se corresponde con una disposición del tipo $c(2 \times 2)$ donde se forman filas alternadas de dímeros separados entre sí por 2 sitios consecutivos como se puede ver en la Figura 2.2 (a). Esta fase ordenada se produce debido a la interacción repulsiva entre los dímeros adsorbidos que "intentan" adsorberse lo más alejados que puedan unos de otros para minimizar la energía del sistema. A medida que aumenta el potencial químico y el cubrimiento se aproxima a $\theta_c = 2/3$, los nuevos dímeros son adsorbidos formando filas paralelas en *zig-zag*, dando lugar a una nueva fase ordenada (Fig. 2.2 (b)).

Por otro lado, los autores calculan la temperatura crítica ($T_c \approx 0,33$) utilizando el cruce del Cumulante de Binder de cuarto orden para distintos tamaños de red ($U_L(T)$) y técnicas de escaleo de tamaño finito aplicadas al calor específico ($K_c(L)$) obtenido a partir de las simulaciones. La Figura 2.3 ilustra las técnicas empleadas en la determinación de la temperatura crítica junto con el diagrama de fase completo para dímeros repulsivos en función de la temperatura obtenido por los autores.

En un trabajo presentado posteriormente en la misma línea, González, Ramirez-

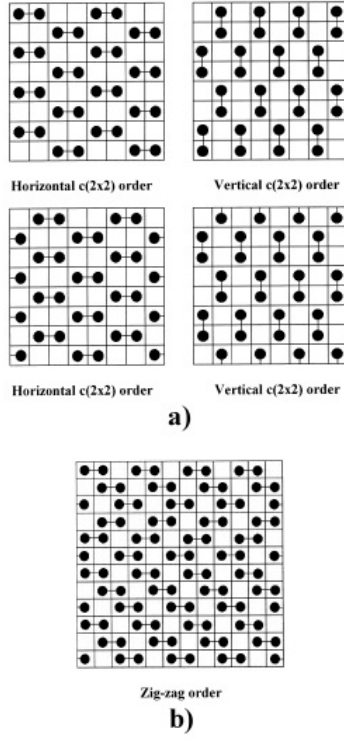


Figura 2.2: Snapshots obtenidas por Ramirez-Pastor et.al [22] de la fases ordenadas encontradas en dímeros repulsivos. En *a)* se muestra la fase formada en $\theta_c = 1/2$ y en *b)* aquella que se presenta a $\theta_c = 2/3$

Pastor y Pereyra [27], extendieron el estudio para la adsorción de dímeros repulsivos en redes bidimensionales triangulares y tipo panal de abeja (honeycomb). En el mismo, obtienen las isothermas de adsorción, la energía de adsorción, el calor diferencial de adsorción y la entropía configuracional a partir de simulaciones de Monte Carlo. Los autores encuentran que la monocapa adsorbida presenta dos estructuras ordenadas muy bien definidas que se evidencian como 2 "escalones" en las isothermas de adsorción para temperaturas suficientemente bajas en ambas redes. La primera es la llamada LCOP por sus siglas en Inglés (low-coverage ordered phase) que se encuentra para $\theta_1^T = 2/5$ en redes triangulares y para redes honeycomb puede verse a $\theta_1^H = 5/9$. La segunda estructura se denomina HCOP (high-coverage ordered phase) u orden tipo *zig-zag* y se localiza para ambas redes en $\theta_2^T = \theta_2^H = 2/3$ (igual que para el caso de red cuadrada como vimos anteriormente) y se muestran en la Figura 2.4.

Para obtener las temperaturas críticas de transición, correspondientes los cubri-

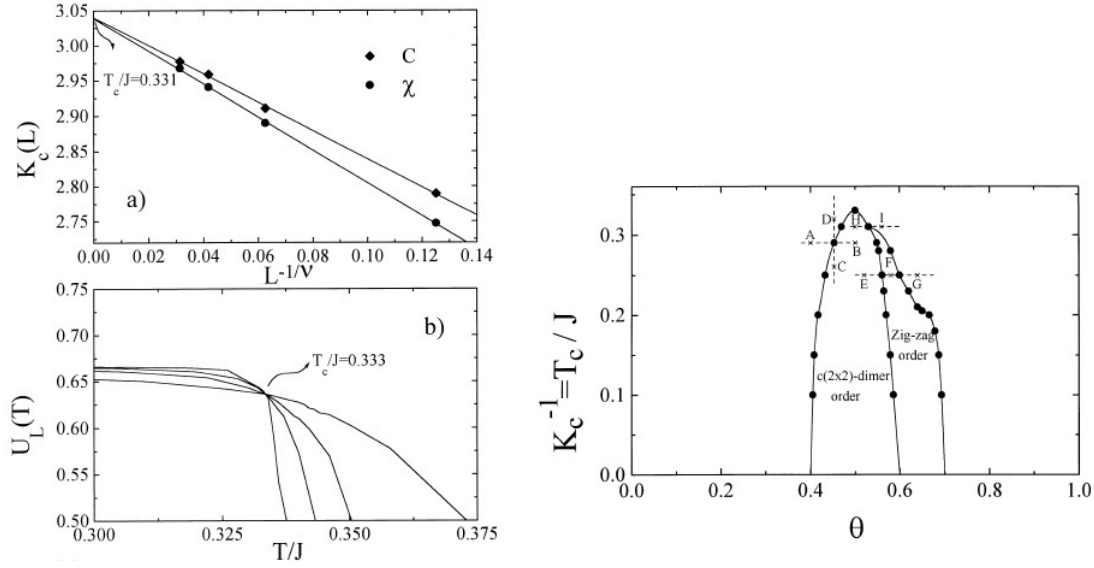


Figura 2.3: Ramirez-Pastor et.al [22] (a) $K_c(L)$ vs. $L^{-1/n}$ para el máximo del calor específico. Por extrapolación los autores obtienen una estimación de la temperatura crítica. (b) Cumulante de Binder $U_L(T)$ vs T/J para distintos tamaños de red; de la intersección de las curvas se obtiene $T_c/J = 0,333$. (c) Diagrama de fase para dímeros repulsivos.

mientos críticos θ_1^T , θ_2^T , θ_1^H y θ_2^H , los autores grafican en función de la temperatura el valor de la entropía ($S(\theta_{1,2}^{T,H})$) y el de su derivada para cada uno de estos valores críticos del cubrimiento. El punto de inflexión en $S(\theta_{1,2}^{T,H})$ determina la temperatura crítica en cada caso. Los valores reportados son los siguientes: $k_B T_1^T/w \approx 0,23$; $k_B T_2^T/w \approx 0,30$; $k_B T_1^H/w \approx 0,22$; $k_B T_2^H/w \approx 0,17$. Como puede verse a partir de estos resultados, resulta llamativo que mientras que en el caso de redes honeycomb la primera fase ordenada se alcanza para mayores temperaturas que la segunda, en una red triangular se presenta el caso opuesto.

Posteriormente, yendo aún más allá y apartándonos un poco del caso exclusivo de los dímeros, Romá et.al [20] presentaron un trabajo donde se estudió la formación de fases ordenadas a un cubrimiento del 50 % para moléculas lineales de mayor tamaño que los dímeros, es decir para k -meros de tamaño $k=2,3,4,5$, etc. Mediante simulaciones de Monte Carlo se encontró que a partir de la fase (4×2) para dímeros a cubrimiento $\theta = 0,5$ es posible predecir la formación de estructuras del tipo $(2k \times 2)$ para k -meros a $\theta = 0,5$. Esta fase ordenada está caracterizada por una repetición de filas alternadas de

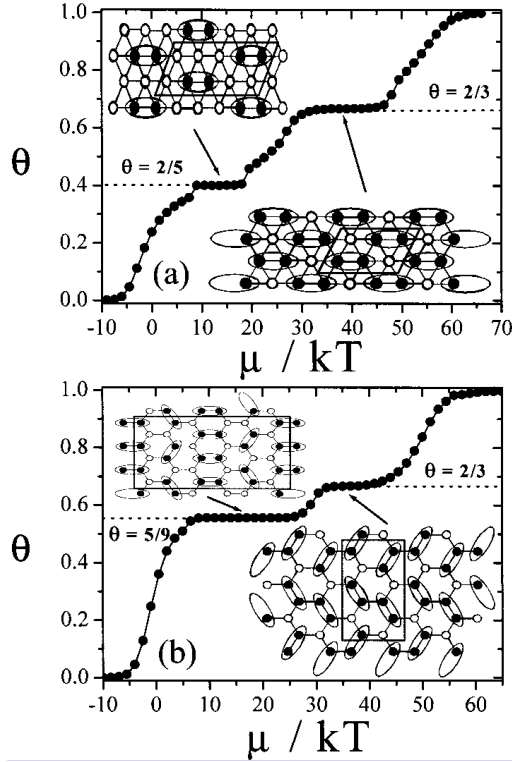


Figura 2.4: Gráficas reportadas en la ref. [27]. (a) Isothermas de adsorción para el caso de interacciones repulsivas fuertes en una red triangular, mostrando los "escalones" correspondientes a las fases ordenadas. Insertas en la gráfica se ven dos imágenes correspondientes a la disposición geométrica de las fases ordenadas, LCOP y HCOP. (b) Lo mismo para el caso de una red honeycomb.

k -meros adsorbidos, separados por k sitios adyacentes vacíos y está separada de la fase desordenada por una transición de fase *orden-desorden* que ocurre a una determinada temperatura crítica T_c . En dicho trabajo también se encontró la dependencia de la temperatura crítica $T_c(k)$ de transición con respecto al tamaño k de las moléculas adsorbidas (Figura 2.5).

Los mismos autores en un trabajo que se presentó como continuación de este último [28], estudiaron el comportamiento crítico de k -meros repulsivos a cubrimiento medio a partir de simulaciones de MC y técnicas de escaleo de tamaño finito. Esto les permitió calcular el conjunto completo de exponentes críticos y los resultados obtenidos indicaban que (1) la transición que experimenta el sistema es una transición de fase de segundo orden para todos los tamaños de adsorbato y (2) que la universalidad de la transición cambia de 2D Ising para $k = 1$ a una universalidad desconocida para $k \geq 2$.

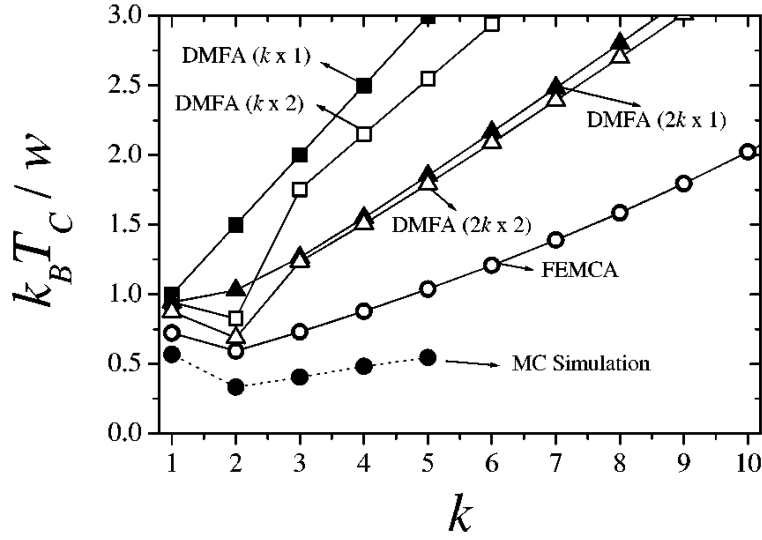


Figura 2.5: Resultados correspondientes a [20]. Se comparan los resultados de temperatura crítica vs k obtenidos mediante simulación de MC con el de varias aproximaciones teóricas.

Luego, Pasinetti et. al [21] revisitaron el problema realizando simulaciones de Monte Carlo con un algoritmo de intercambio más eficiente y capacidades computacionales más poderosas. En este caso, los autores encontraron que la naturaleza de la transición de fase que ocurre a un cubrimiento del 50 % en un sistema de k -meros lineales repulsivos sobre redes cuadradas, cambia de *segundo orden* (universalidad de Ising) para $k = 1$ a *primer orden* para $k \geq 2$. Estos nuevos resultados, que corrigen los resultados reportados en [20] y [28], se obtuvieron analizando el comportamiento del cumulante de cuarto orden del parámetro de orden U_L y el cumulante de la energía V_L . Como se puede ver en la Figura 2.6, al analizar estas cantidades en un amplio rango de temperaturas, se puede notar que el comportamiento típico de las mismas es consistente con una transición de fase de primer orden. El método utilizado en este caso para la determinación de la temperatura crítica consiste en una extrapolación hacia $L \rightarrow \infty$ de distintas cantidades: el máximo del calor específico ($T_c^C(L)$), la susceptibilidad ($T_c^X(L)$), la derivada del logaritmo natural del parámetro de orden ($T_c^\delta(L)$) y el mínimo del cumulante de la energía V_L ($T_c^V(L)$). En una transición de primer orden se espera que todos los efectos de tamaño finito dependan del volumen del sistema (en

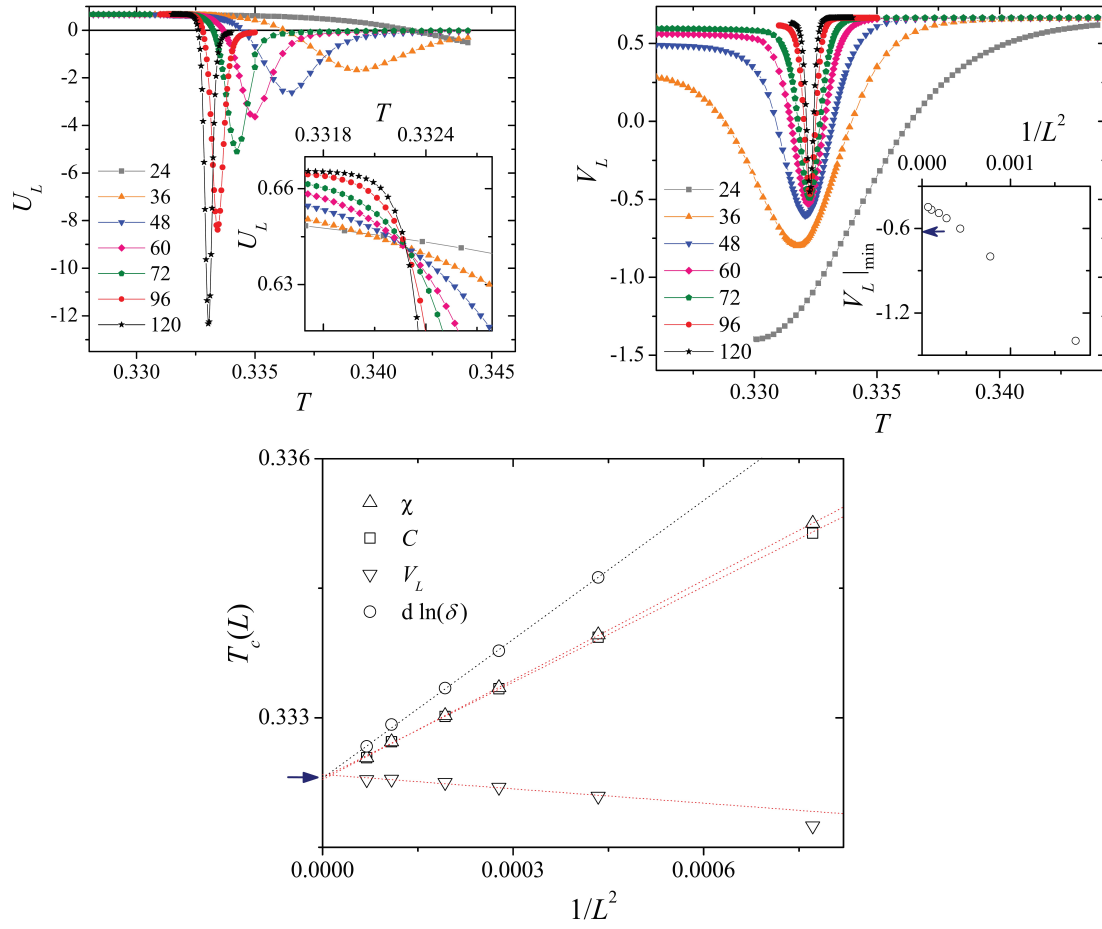


Figura 2.6: Gráficas reportadas en [21]. Cumulante de cuarto orden del parámetro de orden U_L y de la energía V_L en función de la temperatura T para $k = 2$ y redes de distintos tamaños (imagen superior). En la imagen inferior se muestra $T_c(L)$ vs L^{-d} obtenida a partir de diferentes cantidades. Mediante extrapolación los autores obtienen una estimación de la temperatura de transición ($T_c = 0,3323$).

este caso L^2), lo que justifica el método para la obtención de T_c que se muestra en la parte inferior de la Figura 2.6.

Además, para el caso de redes triangulares a cubrimiento $\theta = k/(2k+1)$, encontraron que la naturaleza de la transición de fase también cambia de segundo orden para $k = 1$ a primer orden para $k \geq 2$.

2.1.2. Dímeros con interacciones laterales atractivas

En el caso de la adsorción de dímeros homonucleares con interacciones atractivas a primeros vecinos, existen relativamente pocos antecedentes en la literatura. En tal sentido se encuentra el trabajo presentado por Ramirez-Pastor et.al. [22] donde los autores estudian mediante simulaciones de Monte Carlo en el ensamble *Canónico* la adsorción de dímeros atractivos sobre redes cuadradas. A partir de las simulaciones, obtienen las isothermas de adsorción para diversos valores de la interacción lateral, las cuales pueden verse en la Figura 2.7 (a)¹. Los autores encontraron que por debajo de cierta temperatura crítica T_c , el sistema experimenta una transición de fase de primer orden evidenciada por el salto discontinuo de las isothermas de adsorción que se encuentran por debajo de T_c . Aunque en el trabajo original no se describió en mayor detalle esta transición, sabemos que esta es del tipo condensación-evaporación y separa una fase diluida o de tipo gas de red a bajos cubrimientos de una fase altamente condensada para cubrimientos superiores. La temperatura crítica es obtenida a partir de la medición del máximo valor del calor específico, calculado en el ensamble canónico a partir de las simulaciones y realizando un escaleo para sistemas de distintos tamaños. A partir de la extrapolación de la temperatura a la cual se produce este máximo los autores obtienen la temperatura crítica de transición como se muestra en la Figura 2.7 (b). Al realizar estos cálculos en la asamblea canónica, se ven forzados a fijar un cubrimiento para el cálculo de T_c . En este trabajo el cubrimiento fue fijado en $\theta = 0,5$ presuponiendo que este el cubrimiento crítico, siendo la temperatura crítica reportada de $T_c |_{\theta=0,5} = 0,689$. Por último, en este trabajo los investigadores presentan el diagrama de fases que se observa en la Figura 2.7 (c), obtenido extendiendo el procedimiento descrito anteriormente para diferentes valores de θ . Entre los aspectos más relevantes se destaca que el diagrama de fases obtenido resulta ser simétrico en torno a $\theta = 0,5$ (este es una consecuencia de fijar el cubrimiento critico en ese valor) y por lo tanto es

¹En la figura se indica el valor de T/T_c que corresponde a cada isoterma en lugar del valor de la interacción lateral ya que ésta está expresada en unidades de $k_B T$ donde k_B es la constante de Boltzman y T_c es la temperatura crítica de transición.

similar al de un gas de red de

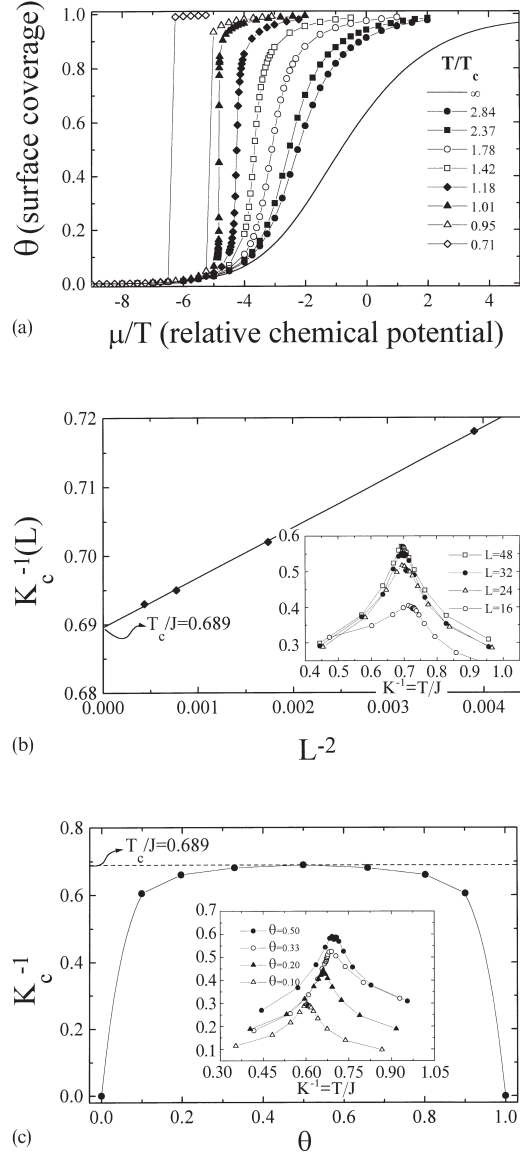


Figura 2.7: Gráficas reportadas en la Ref. [22] correspondientes a los resultados obtenidos con respecto a: las isothermas de adsorción para diferentes valores de la interacción lateral (a); escaleo y extrapolación de la temperatura para del máximo valor del calor específico para la determinación de la temperatura crítica T_c (b); diagrama de fases obtenido mediante la técnica mencionada anteriormente (c).

monómeros o equivalentemente a un ferro-magneto de Ising con la diferencia de que la temperatura crítica es más alta en un factor de aproximadamente 1,2. Más allá de lo detallado aquí, los autores no dan más detalles en el resto del estudio con respecto a las propiedades del sistema en presencia de interacciones laterales atractivas y le dan más

relevancia a los resultados obtenidos para el caso repulsivo, presentado en el mismo artículo.

Por otro lado, W. Rżysko y M. Borówko [29] estudiaron de qué manera afecta la heterogeneidad de la red a los parámetros críticos de la transición de condensación encontrada para dímeros. En este sentido, realizan simulaciones de MC para dímeros homonucleares sobre redes heterogéneas caracterizadas por presentar dos tipos de sitios adsorptivos, uno con energía de adsorción V_1 y otro con energía V_2 , agrupados en bandas de ancho (s) donde cada banda alberga sitios de una misma clase. Variando los parámetros que caracterizan la heterogeneidad de la red, s y $\Delta V = V_2 - V_1$, muestran claramente que los mismos afectan la forma de las isothermas de adsorción, la naturaleza de la transición y la ubicación del punto crítico de la misma. En particular, un cambio en el ancho de la banda puede cambiar la naturaleza de la transición pasando de ser de primer orden a convertirse en una transición de fase continua. Un cambio en ΔV puede producir también efectos similares.

En otro trabajo relevante, estos mismos autores [30] estudian el comportamiento de las distintas fases de un sistema de dímeros *heteronucleares* (consideran un tipo de dímero formado por dos unidades distintas, A y B) adsorbidos sobre redes cuadradas. El objetivo del trabajo era comprender cómo la topología de los diagramas de fase depende de la intensidad relativa de las interacciones entre los diferentes segmentos de las partículas. Para ello realizan simulaciones de MC en el conjunto gran canónico, donde consideran redes cuadradas y moléculas diatómicas heteronucleares que se modelan mediante dos centros de interacción A y B separados una distancia fija igual a la constante de red. Las interacciones entre segmentos del mismo tipo las consideran idénticas ($u_{AA} = u_{BB} = -1$) y varían las interacciones entre segmentos de distinta clase (u_{AB}) en un amplio rango de valores. Para caracterizar estas variaciones introducen el parámetro $\delta = u_{AB}/u_{AA}$ que representa qué tan diferentes son los dos tipos de interacción. Cuando $\delta = 1$ se recupera el caso de dímeros homonucleares y los autores reportan que corroboraron los resultados de Ramirez-Pastor et.al [22]. A partir de este

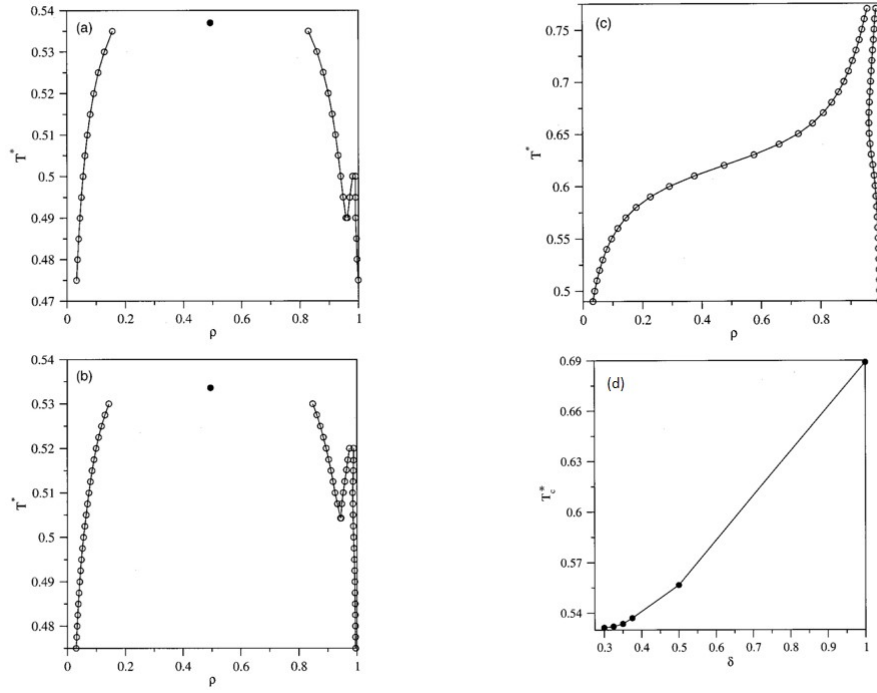


Figura 2.8: Diagramas de fases y temperatura crítica reportados en [30]. Los diagramas de fase corresponden a $\delta = 0,375$ (a) , $\delta = 0,33$ (b) y $\delta = 0$ (c). Finalmente en (d) se muestra la dependencia de la temperatura crítica obtenida en función del parámetro δ .

modelo encuentran un rica variedad de comportamientos del diagrama de fases en función del valor relativo de las interacciones y calculan también la temperatura crítica en función de δ (Figura 2.8).

Estos autores continuaron con esta temática, realizando un estudio sistemático de sistemas de adsorción de dímeros bajo distintas condiciones. Por ejemplo en relación al trabajo mencionado previamente, los autores presentan nuevos trabajos estudiando todo tipo de combinaciones entre las energías de interacción u_{AA} , u_{BB} y u_{AB} [31, 32]. Además de los trabajos ya mencionados se destacan los siguientes: dímeros heteronucleares adsorbidos sobre redes triangulares [33] y sobre redes heterogéneas [34] y dímeros heteronucleares en sistemas tridimensionales [35]. En estos artículos una rica variedad de transiciones de fase fueron reportadas junto con una detallada discusión acerca de los exponentes críticos y las clases de universalidad.

2.2. k -meros atractivos

El estudio de sistemas de partículas de cadenas más grandes (k -meros con $k > 2$) con interacciones laterales atractivas, no ha sido tan visitado como el caso repulsivo. Sin embargo existen algunos trabajos al respecto y a continuación hacemos referencia a algunos de ellos que tendrán relación con nuestras investigaciones presentadas en el capítulo 7.

En este sentido podemos mencionar un estudio muy interesante sobre *trímeros* ($k = 3$) atractivos, realizado por Rżysko W. et.al [36]. En este trabajo se estudian las transiciones de fases mediante simulaciones de MC y técnicas de escaleo de tamaño finito y se construyen los correspondientes diagramas de fases para trímeros de diferentes clases: trímeros lineales homogéneos (formados por 3 centros de interacción de la misma clase) BBB, trímeros lineales heterogéneos (ABB y BAB), trímeros en forma de "L" y también trímeros flexibles. En todos los casos consideran interacciones a primeros vecinos y analizan sólo el caso particular en donde las energías de interacción toman los siguientes valores $u_{AA} = u_{BB} = -1$ y $u_{AB} = 0$. A partir de este análisis surgen importantes conclusiones de cómo la forma y la estructura interna de las partículas pueden influir en el comportamiento de las fases de estas mono-capas bidimensionales. Una gran variedad de diagramas de fase y transiciones se encuentran para todos estos casos, resultando llamativa la aparición de una nueva transición de fase que da lugar a fases ordenadas. En la Figura 2.9 se resumen algunos de los resultados.

Poco más que este trabajo sobre trímeros existe en la literatura actualmente para partículas más grandes que un dímero. En este aspecto, Longone y Dávila [37] presentaron un trabajo en donde abarcan el estudio de sistemas de varillas rígidas de tamaños superiores, adsorbidas sobre redes bidimensionales en presencia de interacciones laterales atractivas. Este trabajo consiste en un análisis teórico-computacional del comportamiento de las diferentes fases presentes en estos sistemas. La aproximación teórica utilizada, se basa en combinar la expresión exacta de la función de partición para k -meros no interactuantes con una generalización para múltiple ocupación de sitio

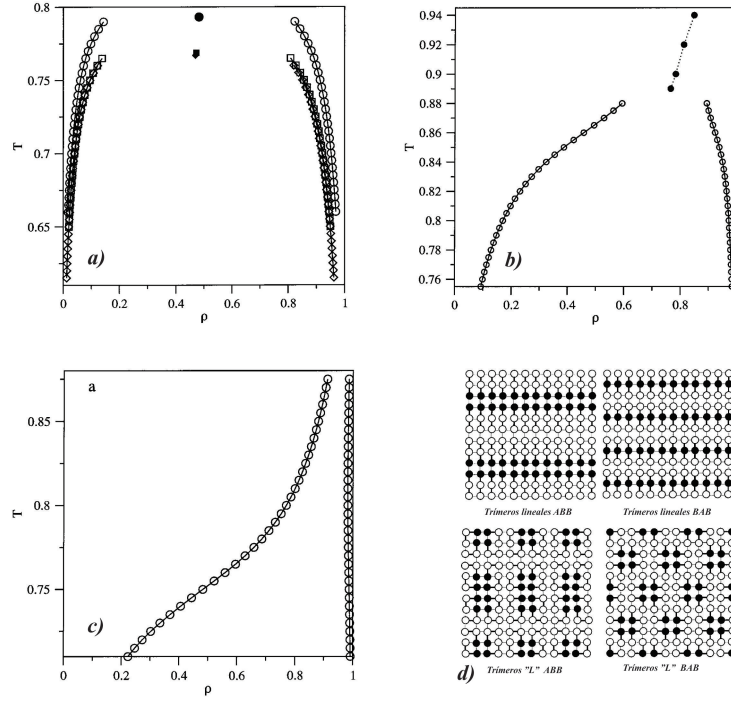


Figura 2.9: Resultados obtenidos en la referencia [36]. (a) Diagrama de fases para varios trímeros homogéneos: lineales (círculos), forma de "L" (cuadrados) y flexibles (diamantes). (b) Diagrama de fases para trímeros lineales del tipo BAB . (c) Diagrama de fases para trímeros lineales del tipo ABB . (d) Fases ordenadas para trímeros heterogéneos.

de la aproximación Cuasi-Química (CQ) (Sec. 4.7.2) . A partir de esta aproximación teórica, los autores calculan y reportan las isothermas de adsorción que se muestran en la Figura 2.10 para k -meros de distintos tamaños y para diferentes valores de las interacciones laterales.

Considerando el comportamiento de las isothermas, los autores atribuyen el loop de las mismas a una transición de fase de condensación que se produce en el régimen de bajas temperaturas (o interacciones muy atractivas) por debajo de cierta temperatura crítica T_c . A continuación, obtienen los diagramas de fases para k -meros de distintos tamaños haciendo uso de las isothermas de adsorción y la regla de la palanca de Maxwell, como se muestra en la Figura 2.11.

La curva de coexistencia del diagrama de fases muestra cómo la fase diluida o "gaseosa" y la fase condensada o "líquida" están separadas por una región de coexistencia de fases. Por último, calculan la temperatura crítica de transición (para k -meros de

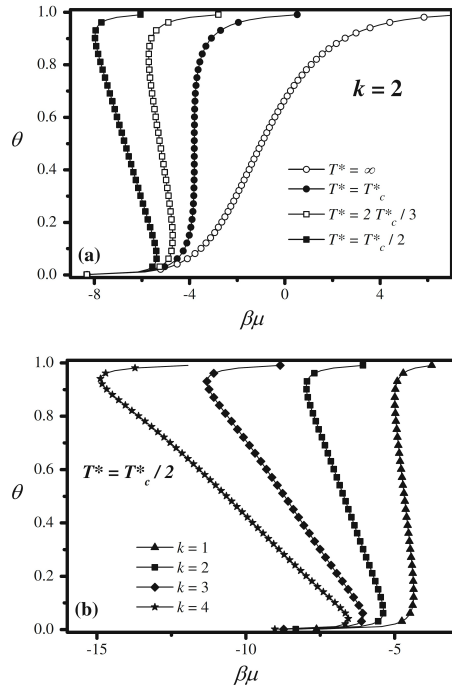


Figura 2.10: Isotermas obtenidas mediante la aproximación teórica por Longone et.al [37]. En (a) se muestran las isotermas obtenidas para dímeros atractivos a diferentes temperaturas. En (b) las isotermas corresponden a k -meros atractivos de diferentes tamaños a temperatura fija.

diversos tamaños adsorbidos sobre redes 2D de distintas geometrías) por medio de la aproximación teórica y también a través de simulaciones de Monte Carlo para luego comparar los resultados. El cálculo teórico de T_c se realiza buscando la isoterma crítica, es decir, aquella que presenta un punto de inflexión con pendiente infinita; encontrando este punto pueden determinar T_c y θ_c (cubrimiento crítico). En cuanto a la determinación de la temperatura crítica a partir de los resultados de las simulaciones, los autores realizan una estimación de la misma barriendo la temperatura en cierto rango hasta encontrar aquella isoterma que sea vertical a densidades intermedias. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.12.

El aspecto a resaltar es la funcionalidad encontrada de T_c con respecto a k , $T_c \sim k^{0.4}$ en los resultados de MC. El método utilizado para la determinación de T_c a partir de las simulaciones es válido, pero no es demasiado exacto ya que no permite calcular la temperatura crítica del sistema en el límite termodinámico y, mas aún, es difícil

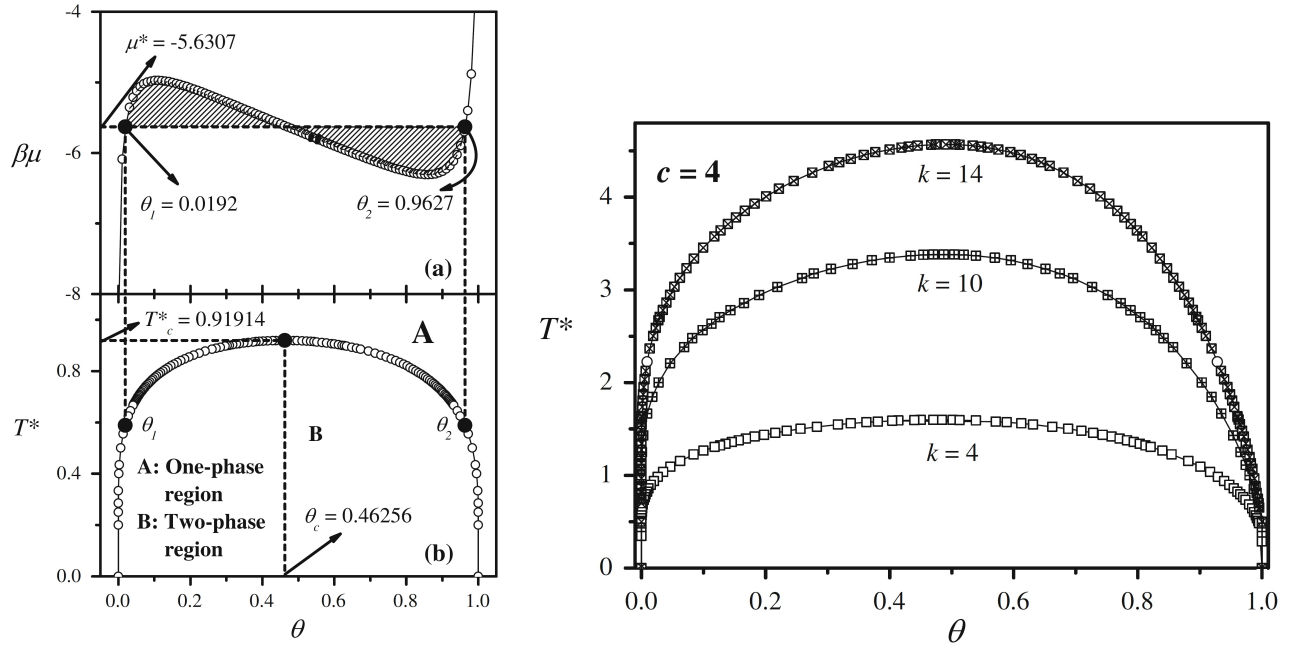


Figura 2.11: Representación de la metodología utilizada en [37] para la obtención del diagrama de fases (izquierda) junto con los resultados obtenidos para k -meros de tamaño $k = 4, 10, 14$ adsorbidos sobre redes cuadradas (derecha).

barrer un espectro casi continuo de temperaturas buscando la isoterma crítica. En este aspecto los autores aclaran que una determinación más exacta de T_c basada en la teoría de escaleo de tamaño finito será objeto de futuros estudios.

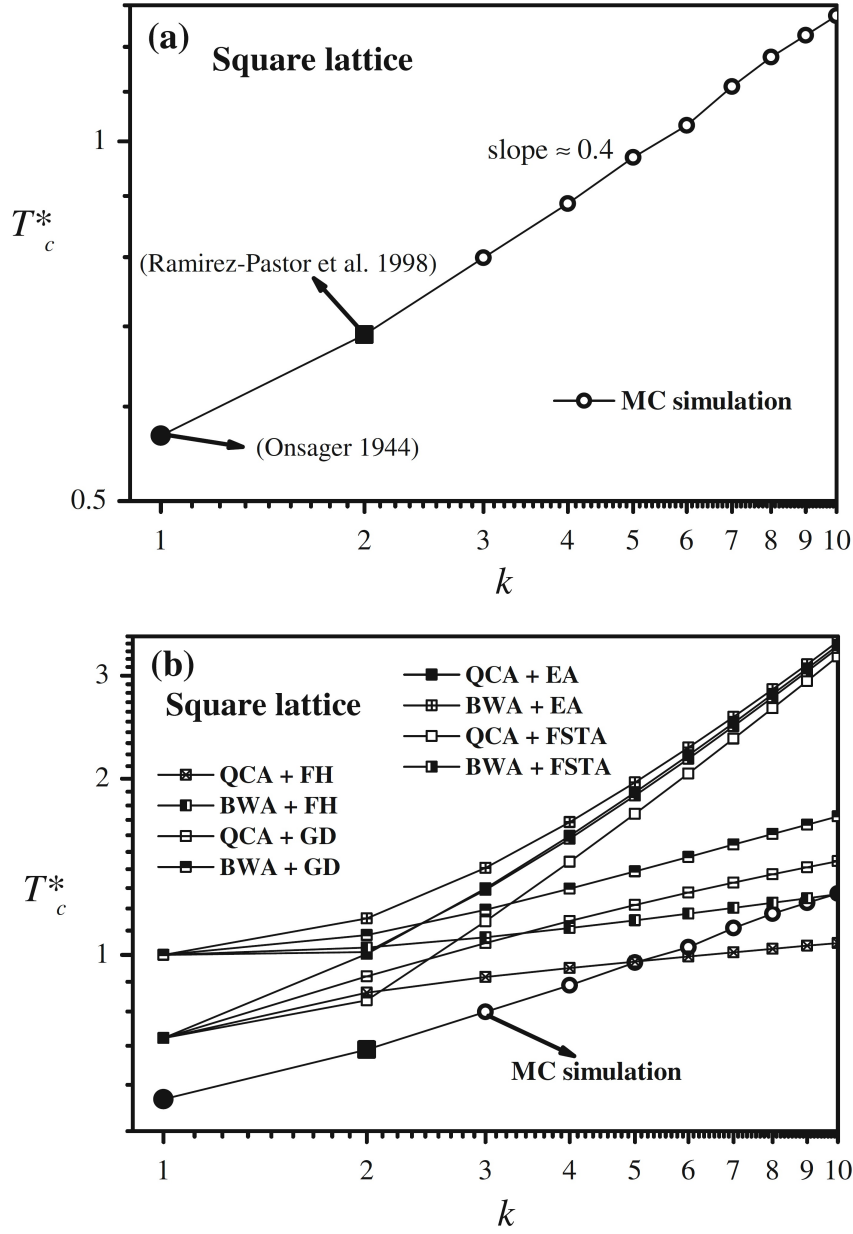


Figura 2.12: Gráficas reportadas en la Ref. [37]. En (a) se muestra la temperatura crítica de condensación determinada a partir de simulaciones de Monte Carlo. En (b) se comparan los resultados obtenidos a través de la aproximación teórica (QCA) utilizando distintos factores configuracionales (EA, FSTA, FH, GD), con los obtenidos mediante la aproximación de Bragg-Williams y los resultantes de las simulaciones de MC.

Capítulo 3

Transiciones de Fase

3.1. Introducción

En la ciencia de superficies y sobre todo en los problemas de adsorción de diferentes tipos moléculas, es y ha sido fundamental el estudio de las transiciones de fase que se producen en el seno de la fase adsorbida [38, 39]. Según la termodinámica, por definición, una transición de fase es una transformación del sistema termodinámico bajo estudio de una fase a otra. Los ejemplos más cotidianos son las transformaciones entre los distintos estados de agregación de la materia, es decir, las transiciones líquido-gas, sólido-líquido, gas-sólido, etc. Aunque lo más natural cuando pensamos en transiciones de fase sea imaginar estas transformaciones entre estados de agregación de la materia, hay que ser cuidadoso ya que existen también transiciones entre fases dentro del mismo estado de agregación de la materia. Por ejemplo, el carbono puede hallarse en sus dos formas alotrópicas, grafito o diamante, las cuales son fases distintas y existe una transición entre estas dos fases aunque las mismas pertenecen al mismo estado de agregación de la materia (sólido). Así los sistemas termodinámicos pueden existir en varias fases y existe una amplia variedad de transiciones de fase. Algunos ejemplos son:

- La transición de la fase ferromagnética (caracterizada por un orden en los momentos magnéticos) a la fase paramagnética (momentos magnéticos desordenados en

ausencia de campo magnético externo) en materiales magnéticos. La transición se produce a una temperatura crítica determinada T_c denominada punto de Curie.

- La transición que existe en ciertos metales al pasar de tener una conductividad eléctrica finita a una fase de superconductividad.
- Las diferentes transiciones cristalinas que existen por ejemplo entre las distintas fases del agua sólida (entre distintas formas de hielo).
- La transición a una "meso-fase" en un sistema sólido-líquido, como la fase de *crystal líquido*.
- La transición Isotrópico-Nemática en un sistema de adsorción superficial de moléculas lineales, caracterizada por una transformación de una fase desordenada a una donde las moléculas adsorbidas presentan un orden orientacional de largo alcance.
- La transición del Helio líquido a superfluido.

Las transiciones de fase están caracterizadas por una singularidad en la energía libre del sistema o en alguna de sus derivadas. Es decir en las fronteras de una transición, la energía libre (o alguna de sus derivadas) deja de ser una función analítica. Cuando un sistema experimenta una transición de fase, se observan generalmente cambios abruptos en algunas de sus propiedades macroscópicas. El caso más común y conocido es el del cambio observado generalmente en el calor específico al atravesar una transición variando la temperatura del sistema, ver Figura 3.1.

3.2. Clasificación de las Transiciones de Fase

Dijimos que las transiciones de fase se manifiestan produciendo un cambio abrupto en alguna propiedad macroscópica del sistema, por ejemplo en la transición líquido-gas

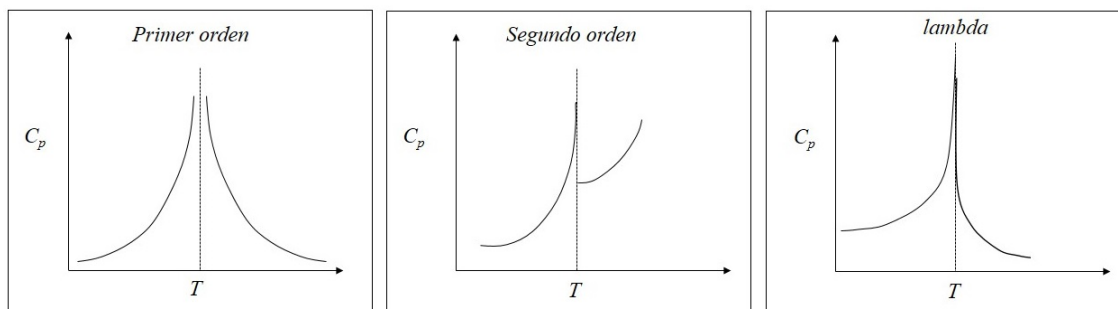


Figura 3.1: Representación esquemática del comportamiento del calor específico para los distintos tipos de transiciones de fase.

se observa un cambio apreciable en la densidad del sistema. En lenguaje termodinámico, esto quiere decir que una transición está marcada por alguna singularidad en el potencial termodinámico apropiado para describir el sistema, tal como la energía libre, o en alguna de sus derivadas. Este hecho llevó a P. Ehrenfest [40] a principios del siglo XX a proponer una clasificación donde una transición que presente una discontinuidad en la n -ésima derivada de la energía libre será catalogada como de n -ésimo orden. De esta manera, si hay una discontinuidad en una o más de las primeras derivadas de la energía libre, la transición se dice que es de *primer orden*. Si las primeras derivadas son continuas pero alguna de las segundas derivadas presenta alguna discontinuidad la transición de fase se denomina de *segundo orden*. El caso más común de transición de primer orden es la transición *líquido-gas*, donde el sistema presenta una discontinuidad en la densidad (al variar la temperatura), siendo la densidad la primera derivada de la energía libre con respecto al potencial químico. Una transición típica de segundo orden es la que se produce en un material ferromagnético: a temperaturas superiores a la temperatura crítica T_c , los momentos magnéticos dentro del material se encuentran orientados de manera aleatoria de tal manera que la magnetización M media resulta ser nula; al disminuir la temperatura eventualmente llegaremos a la temperatura crítica T_c (también llamada temperatura de Curie) donde el sistema comienza a experimentar una magnetización espontánea al ir alineándose todos sus momentos magnéticos en una única dirección. En esta transición, la magnetización, que es la primera derivada

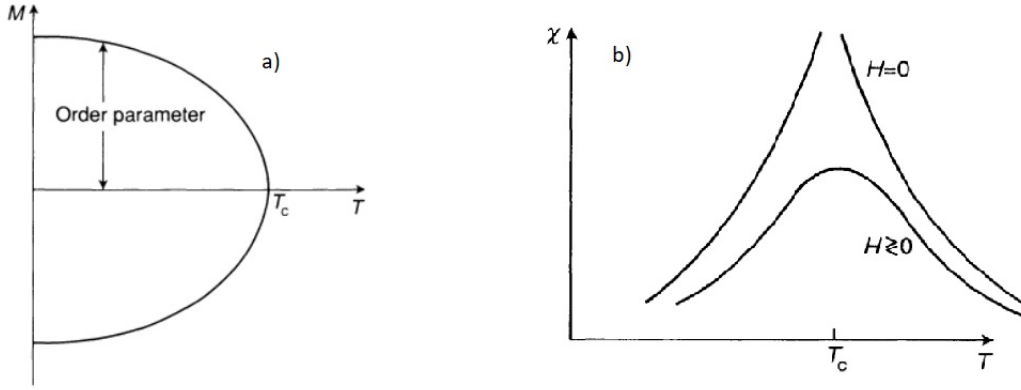


Figura 3.2: Comportamiento de la magnetización (a) y la susceptibilidad magnética (b) en función de la temperatura a campo externo nulo. La magnetización varía de manera continua al bajar la temperatura, sufriendo el sistema una magnetización espontánea por debajo de T_c . Por otro lado la susceptibilidad presenta una divergencia en T_c .

de la energía libre, varía del valor $M = 0$ a $M = 1$ ($0 \leq M \leq 1$, dada la simetría del problema) de manera continua, mientras que la susceptibilidad magnética (segunda derivada de la energía libre con respecto al campo magnético aplicado) presenta una clara singularidad al atravesar la temperatura crítica T_c (ver Figura 3.2).

La clasificación propuesta por Ehrenfest no es adecuada ya que en muchas transiciones de "segundo orden", las segundas derivadas en realidad presentan una divergencia en lugar de una discontinuidad, hecho que era desconocido a principios del siglo XX. Esto puede verse en la Figura 3.2(b) donde claramente la susceptibilidad magnética diverge a la temperatura crítica. Por esta razón, a las transiciones de *segundo orden* también se las suele llamar más apropiadamente transiciones *continuas*, haciendo referencia a que las primeras derivadas de la energía libre no presentan una discontinuidad. Así, lo más apropiado es categorizar a las transiciones como de *primer orden* y *continuas*. Vale la pena aclarar que en una transición de primer orden donde la entropía sea discontinua, se dice que la transición presenta *calor latente*; en parte de la literatura moderna sólo se consideran de primer orden las transiciones que traen aparejadas un calor latente.

3.3. Transición de Primer Orden y Punto Crítico

En esta sección nos proponemos repasar los aspectos sobresalientes de las transiciones de fase de primer orden y las características más relevantes de un punto crítico. Para tal fin, la discusión se centrará en los diagramas de fase de un fluido y en la bien familiar transición *liquido-gas*. Los diferentes estados de equilibrio en los que se puede encontrar un fluido están contenidos en la *ecuación de estado*, $f(P, T, \rho) = 0$. Es decir, existe una relación entre las distintas variables termodinámicas (presión, temperatura y densidad) que determina una superficie tridimensional donde cada punto de dicha superficie representa un estado de equilibrio del sistema. El diagrama de fase P vs T que se muestra en la Figura 3.3 resulta de una proyección de dicha superficie sobre el plano PT . En este diagrama pueden verse tres regiones bien separadas que corresponden a las tres fases o estados de la materia más familiares, sólido, líquido y gas.

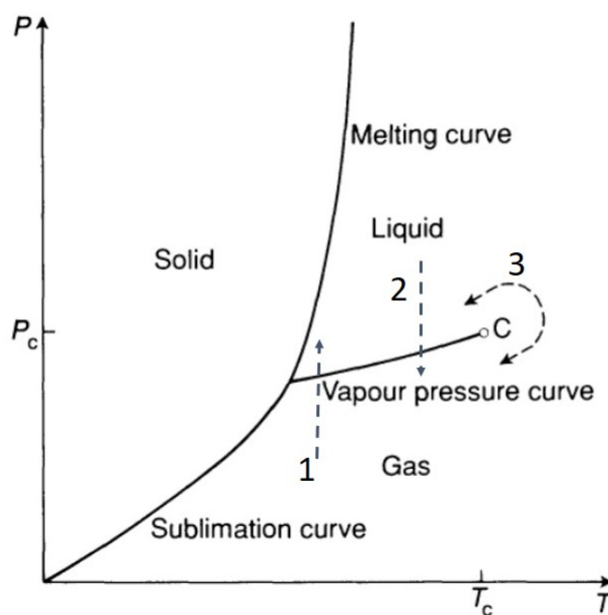


Figura 3.3: Diagrama de fase PT típico de un fluido. El punto C corresponde al punto crítico donde sus coordenadas P_c y T_c representan la presión y temperatura críticas respectivamente.

La curva de *vaporización* representa una línea de transición de fase de primer orden,

donde sobre dicha curva las fases gaseosa y líquida coexisten en equilibrio. Es decir, al recorrer el camino marcado como 1 en la Figura 3.3, aumentando la presión a una temperatura fija, el fluido experimenta una transición de primer orden al pasar de una región donde se encuentra en su fase gaseosa (caracterizada por una baja densidad) a una región donde dicho fluido se ha convertido en líquido (alta densidad). Lo mismo puede decirse del camino inverso 2, disminuyendo la presión a temperatura fija, el sistema experimenta también una transición de primer orden al atravesar la línea de vaporización. El rasgo más sobresaliente de la línea de vaporización es que no se extiende hasta el infinito como la línea de fusión, sino que más bien termina en un punto llamado *punto crítico* cuyas coordenadas son (P_c, T_c, ρ_c) , es decir la presión crítica, la temperatura crítica y la densidad crítica respectivamente. Si tomamos un fluido en estado gaseoso a la temperatura crítica T_c y gradualmente aumentamos la presión hasta atravesar el punto crítico, el sistema experimenta en este caso una transición de fase de segundo orden y no de primero, mientras que más allá del punto crítico, por ejemplo, si un gas se encuentra a una temperatura superior a T_c nunca podrá ser licuado simplemente aumentando la presión. Por ejemplo el Helio no puede ser licuado, sin importar cuán grande sea la presión aplicada a menos que la temperatura esté por debajo de $5.2K$. Por otro lado, este diagrama tiene la particularidad que al recorrer el camino 3 (Figura 3.3), podemos llevar al fluido de su estado gaseoso a su fase líquida de manera continua, *sin atravesar ninguna línea de transición de fase*. En este sentido se dice que no existe ninguna diferencia fundamental entre las fases de gas y líquido. La afirmación anterior puede entenderse mejor desde el punto de vista del principio de simetría de Landau el cual dice que, en general, dos fases de la materia con diferente simetría deben estar separadas por una línea de transición de fase. Es por esto que la línea de transición que separa un sólido de un líquido (línea de fusión) se cree que se extiende hasta el infinito ya que la simetría del líquido es totalmente diferente a la del sólido. Por otro lado, la simetría de un líquido no tiene diferencia con la de un gas y es por esto que la línea de vaporización puede terminar en el punto crítico.

Con el fin de entender un poco más las características del punto crítico y de las transiciones de fase, es instructivo analizar, además del diagrama PT , los diagramas $P\rho$ y ρT que se muestran en la Figura 3.4.

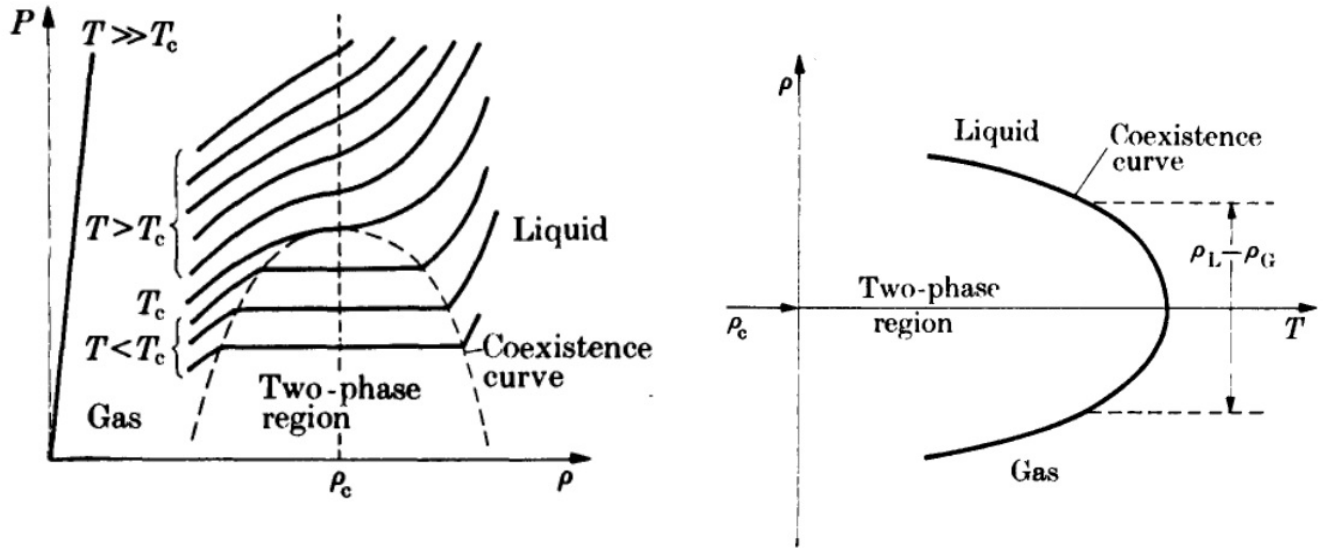


Figura 3.4: Diagrama de fase presión vs. densidad (izquierda), donde se ve claramente la región de coexistencia entre líquido y vapor. También se han superpuesto las isothermas cuyo comportamiento varía según nos acercamos al punto crítico. En la derecha vemos el diagrama de fase densidad vs temperatura donde se puede notar que al aumentar la temperatura tendiendo a T_c (donde la curva corta el eje), la densidad del gas aumenta mientras que la del líquido disminuye.

A partir de estos diagramas podemos observar que a bajas temperaturas hay una gran diferencia entre las densidades del líquido y la del gas, ρ_l y ρ_g , pero a medida que la temperatura aumenta acercándonos a la temperatura crítica T_c , esta diferencia se va haciendo más pequeña, tendiendo a cero. Esta diferencia entre las densidades $m = \rho_l - \rho_g$ tiene un comportamiento que es muy característico en una amplia variedad de fenómenos en las cercanías de un punto crítico, esto es, una cantidad que tiene un valor distinto de cero por debajo de la temperatura crítica y toma el valor cero por encima de esta. Este comportamiento es típico de lo que se denomina *parámetro de orden*, el cual es una cantidad fundamental para poner de manifiesto una transición de fase cerca de un punto crítico; decimos que $m = \rho_l - \rho_g$ es el *parámetro de orden* para la transición líquido-gas.

Centremos ahora nuestra atención en las isothermas de la Figura 3.4(izquierda). Vemos que la forma de las isothermas va cambiando a medida que nos acercamos al punto crítico. A muy altas temperaturas, el fluido se comporta como un gas ideal de manera que las isothermas tendrán la forma de una línea recta dada por la ecuación de un gas ideal,

$$P = \frac{\rho k T}{m}$$

donde k es la constante de Boltzman y m la masa de una molécula. En el régimen de gas ideal se considera que las moléculas no interactúan entre si y vemos que al disminuir la temperatura las isothermas presentan cada vez más curvatura, entonces podemos suponer que dicha curvatura está asociada a una creciente interacción entre las moléculas del fluido. Nos adelantamos a decir que, efectivamente, esto es lo que sucede cuando el sistema se aproxima a temperaturas cercanas a T_c ; sin embargo para continuar, es mejor desde el punto de vista pedagógico, analizar este tema introduciendo una analogía utilizada naturalmente muy a menudo entre un fluido y un sistema magnético. Utilizando el modelo de gas de red que será descrito en la sección 4.2, dividimos todo el volumen V en pequeñas celdas de volumen v del mismo tamaño que las moléculas del fluido. De esta manera cada celda puede hallarse en uno de dos estados, vacía u ocupada. Podemos imaginar que cuando hay mucha agitación térmica las moléculas deambularán caóticamente por todo el volumen V y las celdas cambiarán de estado constantemente (de vacío a ocupado y viceversa). Para plantear la analogía con el sistema magnético construimos ahora una red regular de sitios, es decir una grilla donde cada sitio corresponde a una celda del sistema fluido. En cada uno de los sitios se alberga un momento magnético (también lo llamamos espín) que estará orientado en la dirección hacia "arriba" (estado "*up*") si la correspondiente celda está ocupada, albergando una molécula del fluido, o su orientación será hacia "abajo" (estado "*down*") si dicha celda está vacía. Ahora movámonos en el sentido de temperatura decreciente partiendo de una temperatura muy por arriba de la temperatura crítica: En

un principio, a altas temperaturas, las moléculas se encuentran con una alta energía y alta agitación térmica, moviéndose libremente por todo el volumen V y el sistema exhibe, por lo tanto, un alto grado de desorden. En el sistema magnético análogo, esto se corresponde con un estado en donde los momentos magnéticos se encuentran constantemente transicionando aleatoriamente entre sus estados *up* y *down* (ver Figura 3.5). A medida que la temperatura va disminuyendo hacia el punto crítico, podemos ver que comienzan a formarse pequeños dominios o "gotas" de momentos magnéticos apuntando en la misma dirección. Disminuyendo aún más la temperatura, casi llegando al punto crítico, estas *gotas* comienzan a crecer en tamaño generando grandes dominios de espines correlacionados¹.

¹La ultima imagen de la Fig. 3.5 puede resultar confusa en el sentido de que pareciera que el sistema está completamente ordenado para $T = T_c$. Por supuesto esto no es cierto, la magnetización neta en este punto es cero (el sistema solo estará completamente ordenado para una temperatura de cero absoluto) y por lo tanto, esta imagen debe interpretarse como una porción pequeña de sistema más grande.

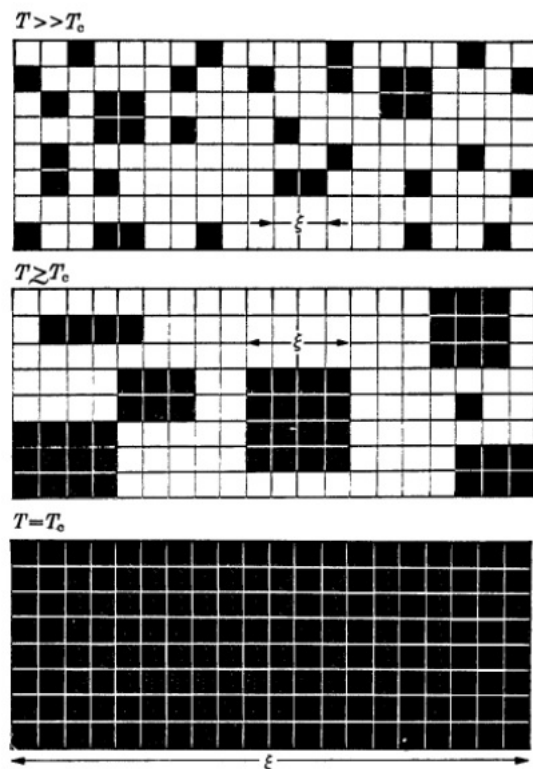


Figura 3.5: Representación esquemática del modelo de gas de red para un fluido a diferentes temperaturas donde se muestra una porción de la red. Las celdas de color negro representan celdas ocupadas por una molécula o en el sistema magnético análogo representan un espín *up*. Por el contrario, las celdas blancas representan sitios vacíos o un espín *down*. La variable ξ se denomina longitud de correlación y será explicada más adelante.

A las temperaturas más cercanas al punto crítico, estas gotas o clusters toman dimensiones comparables con la longitud de onda de la luz, produciendo en los fluidos un fenómeno, fácilmente reproducible experimentalmente, llamado *opalescencia crítica*. Este fenómeno se produce por la formación de gotas de gran tamaño, que producen una dispersión de la luz generando que el fluido tome una tonalidad blancuzca, lechosa. La *opalescencia crítica* fue descubierta por Andrews y es en la actualidad una de las manifestaciones más sorprendentes de la existencia del punto crítico.

La opalescencia crítica está asociada, por todo lo expuesto, a grandes fluctuaciones en la densidad de un fluido a temperaturas cercanas a T_c . Este hecho es el punto de partida para explicar el apartamiento del régimen de gas ideal de las isothermas de la Figura 3.4. Vemos en dicha figura, que las isothermas adquieren una porción plana en

las cercanías del punto crítico, es decir la pendiente $(\frac{\partial P}{\partial \rho})$ va tendiendo a cero a medida que T tiende a T_c . Si la pendiente tiende a cero, entonces la compresibilidad isotérmica $K_T = \rho^{-1}(\frac{\partial \rho}{\partial P})_T$ tiende a infinito (diverge) al acercarnos a la temperatura crítica, lo que significa que ante pequeñas fluctuaciones de presión se producen muy grandes variaciones de densidad. Esto último explica el comportamiento de las isothermas y el fenómeno de opalescencia crítica.

3.4. Transiciones de Fase de Segundo Orden o Continuas y Exponentes Críticos

Como mencionamos en la sección 3.2 la clasificación de las transiciones de fase propuesta por Ehrenfest establece que una transición de *segundo orden* es aquella cuya primera derivada de la energía libre es continua durante la transición y cuya segunda derivada presenta una discontinuidad. En la actualidad se conocen numerosas transiciones de fase de "segundo orden" donde la derivada segunda de la energía libre diverge en lugar de presentar una simple discontinuidad, hecho que era totalmente desconocido en la época durante la cual Ehrenfest diseñó su clasificación. Es por este hecho que algunos autores prefieren referirse a las transiciones de segundo orden como transiciones *continuas* y a las de primer orden como *discontinuas*. Un caso típico de transición de segundo orden o continua, donde puede observarse una divergencia (y no una discontinuidad finita) en la segunda derivada de la energía libre, es la ya mencionada transición que experimenta un sólido magnético al pasar de su fase paramagnética a su fase ferromagnética. Durante esta transición, el sólido experimenta una *magnetización espontánea* al alinearse todos sus momentos magnéticos en una misma dirección. El comportamiento de la magnetización $m_o(T)$ se exhibe en la Figura 3.6 donde puede verse claramente que a temperaturas mayores que la temperatura crítica T_c la magnetización media es cero, correspondiente a un estado donde los momentos magnéticos se encuentran orientados al azar, y que a temperaturas $T \leq T_c$ los momentos magnéticos

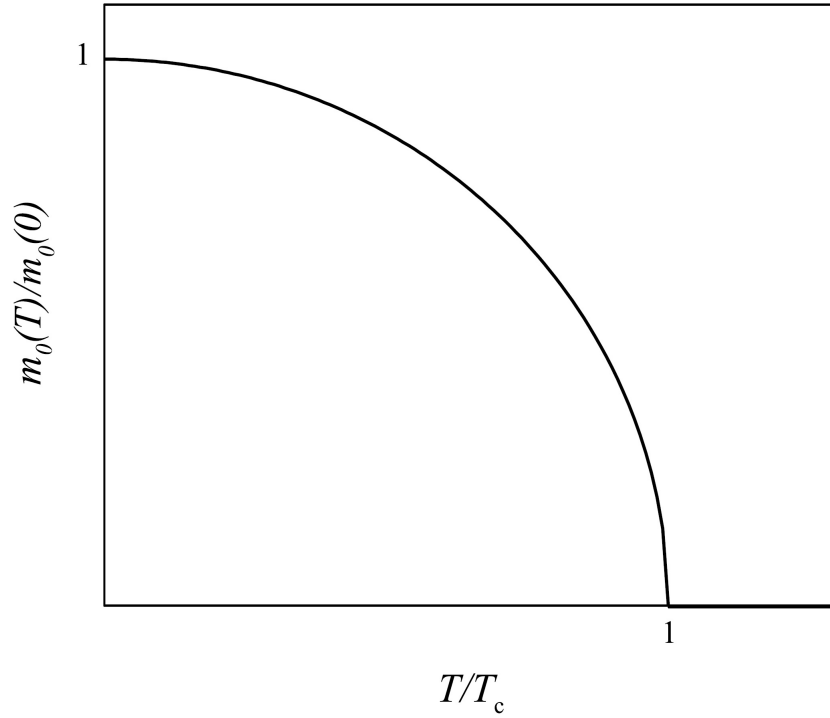


Figura 3.6: Magnetización espontánea en función de T/T_c para un ferromagneto.

se alinean produciendo una magnetización neta distinta de cero. Al examinar aún más el comportamiento de la magnetización podemos apreciar que su derivada parece ser discontinua en T_c , lo que estaría de acuerdo con la clasificación de Ehrenfest ya que la magnetización es la primera derivada de la energía libre con respecto al campo magnético. Sin embargo, en realidad la derivada de $m_0(T)$ no presenta una discontinuidad en T_c sino que más bien diverge con una ley de potencias al acercarnos la temperatura crítica desde abajo $T \rightarrow T_c^-$ de la siguiente manera,

$$m_0(T) \sim (T_c - T)^\beta \quad (3.1)$$

El exponente β puede medirse experimentalmente, arrojando un valor similar para diferentes materiales de alrededor de $\beta \sim 0,36$; como por ejemplo para el hierro, Fe : $\beta = 0,37 \pm 0,1$; o bien para el Níquel, Ni : $\beta = 0,358 \pm 0,03$. Este exponente β pertenece a una clase de variables muy particulares llamadas *exponentes críticos*, los cuales caracterizan el comportamiento de diferentes cantidades termodinámicas en el

punto crítico, y como veremos más adelante, determinar sus valores en las diferentes transiciones de fase es crucial para caracterizar las mismas. Por ejemplo y siguiendo con la transición para-ferro, el exponente α determina la manera en la cual diverge el calor específico cuando el sistema se encuentra en la temperatura crítica,

$$C(T) \sim |T - T_c|^{-\alpha} \quad \text{para} \quad \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| \ll 1.$$

A campo nulo ($B = 0$), la susceptibilidad magnética también diverge siguiendo una ley de potencias gobernada por el *exponente crítico* γ como se expresa a continuación,

$$\chi(T) = \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_{T, B=0} \sim |T - T_c|^{-\gamma} \quad \text{para} \quad \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| \ll 1.$$

Otro ejemplo de exponente crítico se presenta en la isoterma crítica, es decir cuando $T = T_c$, donde la magnetización varía con el campo externo aplicado B según una ley de potencias que define al exponente δ ,

$$m(B, T_c) \sim B^{\frac{1}{\delta}} \quad \text{cuando} \quad B \rightarrow 0$$

Existe otra cantidad característica de la transición de Ising que aún no hemos definido y que también tiene un comportamiento tipo ley de potencias en las cercanías del punto crítico. A temperaturas altas los espines se encuentran orientados aleatoriamente y descorrelacionados entre sí, pero a medida que la temperatura desciende, la interacción entre éstos hace que los espines vecinos tiendan a orientarse en la misma dirección. De esta manera emergen las *correlaciones* en el sistema dando lugar a la formación de **clusters** de espines apuntando en la misma dirección. El tamaño típico de estos clusters viene dado por la llamada **longitud de correlación** ξ y puede verse que a medida que nos aproximamos a T_c esta longitud de correlación diverge. Este comportamiento está determinado por el exponente crítico ν de la siguiente manera,

$$\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}. \quad (3.2)$$

Podemos decir, de manera general, que los *exponentes críticos* ponen de manifiesto el comportamiento de ley de potencias de diferentes cantidades en las vecindades del punto crítico de una transición. Estas relaciones, determinadas por dichos exponentes solo valen en las cercanías del punto crítico ya que describen el comportamiento *asintótico* de las diferentes variables termodinámicas. Además, los exponentes críticos juegan un rol preponderante en un fenómeno conocido como *Universalidad* que será presentado a continuación.

3.4.1. Universalidad

Dijimos que el fenómeno de universalidad está relacionado directamente con los exponentes críticos. Para ver esto, examinemos la transición líquido-vapor de un fluido típico. Como mencionamos en la sección 3.3, la línea de vaporización es una línea de transición de primer orden que termina en un punto crítico donde la transición se convierte en una de segundo orden. Miremos ahora la Figura 3.4, y tomemos una isoterma arbitraria donde ρ_g y ρ_l son las densidades del gas y del líquido respectivamente en la curva de coexistencia. Vemos claramente, que al aumentar la temperatura aproximándonos al punto crítico, la diferencia $\rho_l - \rho_g$ va tendiendo a cero mostrando un comportamiento muy similar al de la *magnetización* en un sistema magnético. Además, se puede determinar que esta diferencia tiende a cero de acuerdo a una ley de potencias asintótica:

$$\rho_l(T) - \rho_g(T) \sim (T_c - T)^\beta \quad \text{para} \quad \frac{T_c - T}{T_c} \ll 1 \quad (3.3)$$

En principio, la transición líquido-vapor en un fluido y la transición para-ferro en un magneto parecen ser fenómenos muy diferentes que nada podrían tener en común. Sin embargo, se encuentra experimentalmente que el exponente β toma el mismo valor para diferentes sustancias $\beta = 0,33$, un valor muy similar al que se encuentra en ciertos magnetos como el Níquel o el Hierro. Además, al examinar el comportamiento

del calor específico al aproximarnos a T_c a densidad constante $\rho = \rho_c$, vemos que el mismo diverge también con una ley de potencias dada por,

$$C(T) \sim (T - T_c)^{-\alpha}$$

donde los valores de α encontrados experimentalmente son nuevamente muy similares a los de un sólido magnético. Por otro lado, la compresibilidad isotérmica κ_T de un fluido diverge en el punto crítico, $\kappa_T(T) \sim |T - T_c|^{-\gamma}$. La compresibilidad isotérmica en un fluido es el análogo a la susceptibilidad magnética en un magneto, la cual también diverge en el punto crítico y donde nuevamente los valores encontrados para el exponente γ son similares en los dos sistemas. Por último vemos que a lo largo de la isoterma crítica y cerca del punto crítico, la densidad varía con la presión de acuerdo a $|\rho - \rho_c| \sim |P - P_c|^{1/\delta}$ presentando un comportamiento similar al de la magnetización a lo largo de la isoterma crítica en el sistema magnético y exhibiendo valores muy parecidos del exponente δ . A continuación se presentan dos cuadros que resumen los exponentes críticos presentados hasta aquí y que ponen de manifiesto de alguna manera la similitud en el comportamiento asintótico de los dos sistemas mencionados, en las cercanías del punto crítico.

EXPONENTES CRÍTICOS PARA UN SISTEMA MAGNÉTICO

Calor específico a campo nulo	$C_H \sim T - T_c ^{-\alpha}$
Magnetización a campo nulo	$m_0 \sim T_c - T ^\beta$
Susceptibilidad magnética	$\chi_T \sim T - T_c ^{-\gamma}$
Magnetización en la isoterma crítica	$m(B, T_c) \sim B^{\frac{1}{\delta}}$
Longitud de correlación	$\xi \sim T - T_c ^{-\nu}$

EXPONENTES CRÍTICOS PARA UN FLUIDO

Calor específico a volumen constante	$C_V \sim T - T_c ^{-\alpha}$
Diferencia entre densidad del gas y del líquido	$(\rho_l - \rho_g) \sim T_c - T ^\beta$
Compresibilidad Isotérmica	$\kappa_T \sim T - T_c ^{-\gamma}$
Diferencia de densidades en la isoterma crítica	$(\rho_l - \rho_g) \sim (P - P_c)^{1/\delta}$
Longitud de correlación	$\xi \sim T - T_c ^{-\nu}$

A partir de lo expuesto previamente y de los cuadros precedentes, podemos notar que los exponentes críticos son en gran medida *universales* en el sentido que dependen únicamente de algunos pocos parámetros fundamentales y que distintos sistemas pueden presentar los mismos exponentes críticos. Para modelos con interacciones de corto alcance, los parámetros que definen el conjunto de exponentes son la dimensionalidad del espacio, d , y la simetría del parámetro de orden. A modo de ejemplo, la Figura 3.7 muestra la curva de coexistencia para ocho fluidos diferentes graficada en unidades reducidas, T/T_c y ρ/ρ_c . Esta curva fue presentada por Guggenheim [41] y lo llamativo es que todos los datos caen sobre la misma curva si se asume un exponente $\beta = 1/3$.

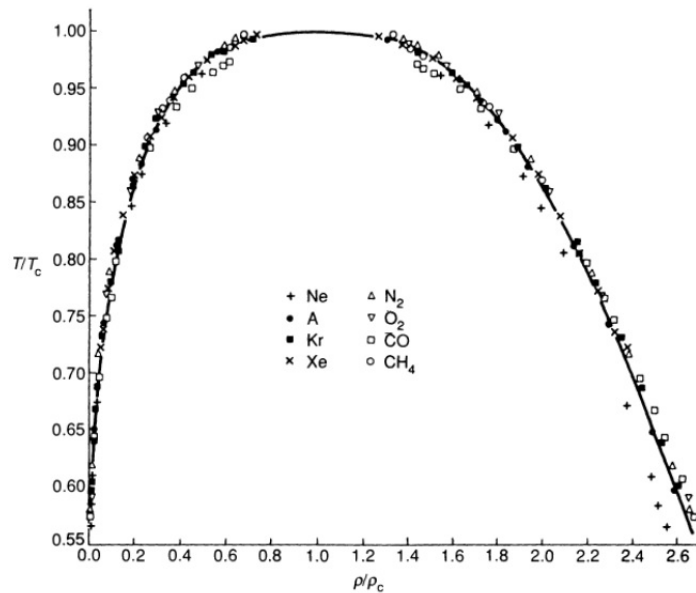


Figura 3.7: Curva de coexistencia representada en variables reducidas para ocho fluidos diferentes asumiendo un $\beta = 1/3$.

Cuando dos o más sistemas presentan los mismos exponentes críticos, se dice que pertenecen a la misma *clase de universalidad*; así por ejemplo la transición para-ferro en 2 dimensiones junto con la transición líquido-gas al atravesar el punto crítico (en 2D) y la transición Isotrópico-Nemática (en 2D) pertenecen a la universalidad de *Ising 2D*.

A continuación, en el cuadro 3.1 se listan algunas de las clases de universalidades más comunes junto con la descripción de la simetría del parámetro de orden, el valor de los exponentes críticos y ejemplos de sistemas físicos de cada una de ellas.

Cuadro 3.1: Clases de Universalidad con sus correspondientes exponentes críticos y ejemplos e sistemas físicos.

Clase de Universalidad	Simetría del param. de orden	α	β	γ	δ	ν	η	Ejemplo
Ising 2D	escalar de 2 componentes	0	1/8	7/4	15	1	1/4	algunas mono-capas adsorbidas. ej. H en Fe
Ising 3D	escalar de 2 componentes	0.10	0.33	1.24	4.8	0.63	0.04	separación de fases, orden-desorden
3D X-Y	vector 2 dimensiones	0.01	0.34	1.30	4.8	0.66	0.04	superfluidos, superconductividad
3D Heisenberg	vector 3 dimensiones	-0.12	0.36	1.39	4.8	0.71	0.04	magnetos isotrópicos
Potts 2D ($q=3$)	escalar de q componentes	1/3	1/9	13/9	14	5/6	4/15	algunas mono-capas adsorbidas. ej. Kr en grafito

3.5. Escaleo Finito

Hemos mencionado previamente que las transiciones de fase se manifiestan como una singularidad en la energía libre del sistema o en alguna de sus derivadas. Si el sistema bajo estudio es finito, la función de partición que lo describe puede escribirse como un polinomio con un número finito de términos y por lo tanto la energía libre resulta ser una función analítica. Entonces, estrictamente hablando, para un sistema finito no se pueden observar transiciones de fase. Cuando realizamos una simulación computacional de algún sistema físico podemos modelar un número de partículas N tan grande como la capacidad computacional nos permita, sin embargo este número, aunque muy grande, no es infinito $N \neq \infty$. De esta manera, sólo podemos simular un *sistema finito* y toda la información obtenida a partir de la simulación está inevitablemente sujeta a lo que se denomina *efectos de tamaño*. Estos efectos de tamaño perturban de

alguna manera las mediciones de las cantidades físicas de interés y son particularmente relevantes en las cercanías de un punto crítico. Estrictamente hablando, una transición de fase solo puede ocurrir en el límite termodinámico [42], es decir para $N \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow \infty$, de tal manera que $n = \frac{N}{V}$ se mantenga finita y constante. Surge inmediatamente la pregunta: si una transición de fase sólo puede ocurrir en el límite termodinámico, ¿cómo podemos detectarla, medirla o caracterizarla mediante una simulación computacional de un sistema finito?.

La respuesta a esta pregunta se puede dar mediante la ayuda de lo que se denomina *teoría de escaleo de tamaño finito* [40, 43], de la cual se derivan técnicas que permiten inferir el comportamiento de las variables de interés a nivel termodinámico en función del tamaño característico L de dicho sistema. A partir de estas técnicas podemos determinar la temperatura crítica de una transición así como también los exponentes críticos para un sistema en el límite termodinámico ($L \rightarrow \infty$), a partir del comportamiento de ciertas cantidades para sistemas finitos de distintos tamaños ($L_1 < L_2 < \dots < L_n$).

Para ejemplificar alguna de estas situaciones, mostraremos cómo es posible obtener los exponentes críticos γ y ν (junto con la temperatura crítica) en el modelo de Ising, el cual sabemos bien que presenta una transición continua a una determinada temperatura crítica. Para un sistema en el límite termodinámico, sabemos que la susceptibilidad magnética $\chi(T)$ presenta una divergencia a la temperatura crítica T_c . Sin embargo, para un sistema finito el comportamiento es diferente y lo que se espera que sea una divergencia en la susceptibilidad se convierte en un máximo finito como se puede ver en la Figura 3.8. A medida que el tamaño del sistema L aumenta, el ancho de la curva en la zona del máximo, ΔT , se vuelve más angosta y el máximo de la curva se hace más pronunciado y definido. El comportamiento de la susceptibilidad en función del tamaño del sistema en las cercanías de la temperatura crítica es una relación conocida y se puede expresar en función de los exponentes críticos γ y ν de la siguiente manera,

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu}. \quad (3.4)$$

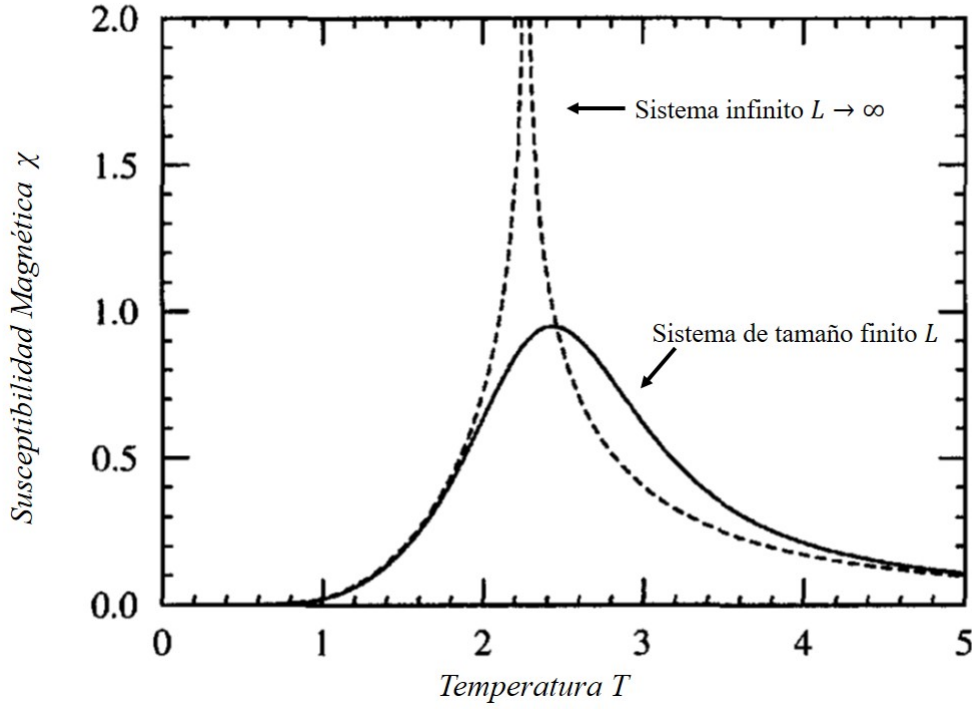


Figura 3.8: Comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el modelo de Ising 2D. Se muestra el comportamiento en el límite termodinámico ($L \rightarrow \infty$) y para un sistema finito de tamaño L .

Para encontrar estos exponentes y a su vez T_c , comencemos por expresar la susceptibilidad χ en función de la longitud de correlación ξ .

$$\chi \sim \xi^{\gamma/\nu}, \quad (3.5)$$

en las cercanías del punto crítico. Para un sistema finito como es el caso de cualquier simulación de MC, la longitud de correlación en lugar de diverger presenta un máximo de altura finita y por lo tanto el mismo comportamiento se observa en la susceptibilidad como se explicó en relación a la Figura 3.8. Si aumentamos el tamaño del sistema de tal manera que la longitud característica de este sea más grande que la longitud de correlación, es decir $L \gg \xi$, el comportamiento de la susceptibilidad debería ser el mismo que para un sistema infinito. Esta condición la podemos expresar matemáticamente según la ecuación,

$$\chi = \xi^{\gamma/\nu} \chi_0(L/\xi), \quad (3.6)$$

donde $\chi_0(x)$ es una función adimensional de una sola variable con las siguientes propiedades:

$$\chi_0(x) = \text{constante} \quad \text{para } x \gg 1 \quad (3.7)$$

y

$$\chi_0(x) \sim x^{\gamma/\nu} \quad \text{para } x \rightarrow 0. \quad (3.8)$$

Como podemos ver, la expresión anterior permite recuperar el comportamiento divergente de la susceptibilidad magnética para un sistema infinito ($\chi \sim \xi^{\gamma/\nu}$) cuando $x \gg 1$ (es decir, cuando $L \gg \xi$) y también contiene el comportamiento de ésta para un sistema finito ($\chi \sim L^{\gamma/\nu}$) cuando $L/\xi \rightarrow 0$. La función $\chi_0(x)$ es la que mediremos en nuestras simulaciones de Monte Carlo.

Aunque la ecuación (3.6) contiene toda la información necesaria acerca del comportamiento de χ con el tamaño del sistema, su expresión aún contiene la longitud de correlación ξ (para un sistema infinito) que aún no conocemos. Por este motivo necesitamos reordenar la ecuación definiendo una nueva función adimensional $\tilde{\chi}(x)$ tal que,

$$\tilde{\chi}(x) = x^{-\gamma} \chi_0(x^\nu) \quad (3.9)$$

Sabemos de la ecuación (3.2), que la longitud de correlación diverge según $\xi \sim t^{-\nu}$ donde $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ es la temperatura reducida. Combinando esta última relación con la ecuación (3.9) podemos obtener

$$\chi = L^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}(L^{1/\nu} t) \quad (3.10)$$

Esta es la ecuación básica para el comportamiento de escaleo de tamaño finito para la susceptibilidad magnética². Nos dice cómo debería variar la susceptibilidad con el tamaño del sistema L cerca de la temperatura crítica para un sistema finito. Esta ecuación contiene la función $\tilde{\chi}(x)$ que llamamos *función de escala* o (*scaling function*), hasta ahora desconocida. Sin embargo, hay un par de cosas que sí sabemos de esta función de escala. A partir de la ecuación (3.8) sabemos que

$$\tilde{\chi}(x) \rightarrow x^{-\gamma} (x^\nu)^{\delta/\nu} = \text{constante} \quad \text{para } x \rightarrow 0 \quad (3.11)$$

Como podemos ver, $\tilde{\chi}$ toma un valor finito (y constante) en las cercanías del punto crítico. Es decir, dado que la manera en la cual χ depende de L está íntegramente contenida en la ecuación (3.5), al medir la función de escala $\tilde{\chi}$ deberíamos obtener el mismo valor para cualquier tamaño del sistema. Este hecho nos permite obtener los valores de los exponentes críticos γ y ν y también la temperatura crítica a partir de la ecuación (3.5). Veamos ahora cómo se puede llevar a cabo este cálculo reordenando primero la ecuación (3.5):

$$\tilde{\chi}(L^{1/\nu}t) = L^{-\gamma/\nu} \chi_L(t) \quad (3.12)$$

Vamos a suponer que hemos realizado distintas simulaciones de Monte Carlo del sistema bajo estudio en un rango de temperaturas cercanas a la crítica y para distintos valores de L , es decir para distintos tamaños del sistema. Para cada tamaño del sistema L , calculamos la susceptibilidad magnética $\chi_L(t)$ para un conjunto de valores de la temperatura reducida t . Con estos datos podemos construir distintas curvas (según la ecuación (3.12)) de $\tilde{\chi}(L^{1/\nu}t)$ vs t , una para cada tamaño del sistema L . Debido a que la función de escala debe ser la misma para todo L (ec. (3.11)), estas curvas deberían colapsar una arriba de la otra en un mismo gráfico. Sin embargo esto va

²Es importante recordar que estas ecuaciones fueron derivadas para la susceptibilidad por spin.

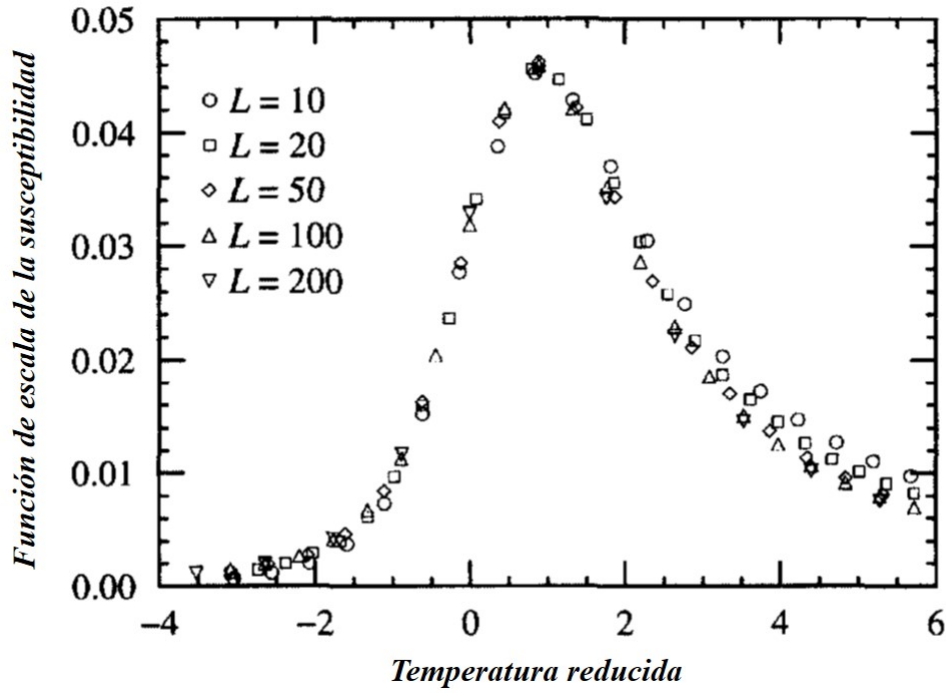


Figura 3.9: Colapso de datos para la susceptibilidad magnética en un modelo de Ising bidimensional. Las distintas curvas corresponden a medidas de la susceptibilidad desde simulaciones de Monte Carlo para distintos tamaños del sistema ($L = 10, 20, 50, 100, 200$).

a suceder, si y solo si, hemos escogido los valores correctos para γ , ν y T_c . Por lo tanto, el procedimiento para calcular estos exponentes críticos a través de la técnica de escaleo finito consiste en calcular $\tilde{\chi}(x)$ para cada tamaño del sistema, volcar las diferentes curvas $\tilde{\chi}(x)$ vs t en una misma gráfica, y luego variar los exponentes γ y ν y la temperatura crítica hasta lograr que las curvas **colapsen** una arriba de la otra. Este tipo de procedimiento es comúnmente llamado **colapso de datos** y en la Figura 3.9 podemos ver un ejemplo típico de esta técnica para el modelo de Ising bidimensional. En el caso de la figura, el mejor colapso de datos se logra para $\gamma = 1,76 \pm 0,01$, $\nu = 1,00 \pm 0,05$ y $T_c/J = 2,27 \pm 0,01$, todos valores muy cercanos a los valores exactos correspondientes ($\gamma = \frac{7}{4}$, $\nu = 1$, $T_c = 2,269J$).

Esta metodología puede extenderse fácilmente para calcular otros exponentes críticos. Por ejemplo, siguiendo la misma línea desarrollada anteriormente podemos derivar funciones de escala (similares a la obtenida para la susceptibilidad, ec. (3.5)) para otras

cantidades termodinámicas tales como el calor específico o la magnetización:

$$c = L^{\alpha/\nu} \tilde{c}(L^{1/\nu} t), \quad (3.13)$$

$$m = L^{-\beta/\nu} \tilde{m}(L^{1/\nu} t). \quad (3.14)$$

Realizando colapso de datos podemos entonces obtener los valores de α , β y nuevamente el valor de ν y T_c .

3.6. Cumulante de Binder

En esta sección revisaremos brevemente la descripción de una cantidad fundamental en la determinación de la temperatura crítica de una transición de fase, a partir de datos provenientes de simulaciones de Monte Carlo de sistemas finitos. Esta cantidad, introducida por Kurt Binder [44, 45], está directamente relacionada con el momento de cuarto de orden (curtosis) de la distribución del parámetro de orden $P(\phi)$ y es denominada cumulante de cuarto orden de Binder U_L . Para el caso de una transición de fase de segundo orden o continua de un modelo con simetría de inversión, como el modelo de Ising por ejemplo, puede considerarse que la distribución de probabilidad del parámetro de orden $P(\phi)$ para tamaños finitos del sistema, posee una forma bimodal Gaussiana [46] con los picos centrados en torno a $+\phi_0$ y $-\phi_0$,

$$P(\phi) = \frac{1}{2}C \exp\left[-\frac{(\phi + \phi_0)^2}{2\sigma^2}\right] + \frac{1}{2}C \exp\left[-\frac{(\phi - \phi_0)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (3.15)$$

donde $C = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}$ es la constante de normalización y $\sigma \propto L^D$ donde D es la dimensionalidad del sistema. Para un sistema infinito en el límite termodinámico, $L \rightarrow \infty$, esta distribución se convierte en dos deltas de Dirac,

$$P(\phi) \rightarrow \frac{1}{2}\delta(\phi + \phi_0) + \frac{1}{2}\delta(\phi - \phi_0). \quad (3.16)$$

Expandiendo en series de potencias las exponenciales asociadas a $P(\phi)$ en la ecuación (3.15), podemos expresar el momento de cuarto orden en función del valor medio del parámetro de orden,

$$U_L = 1 - \frac{\langle (\phi - \langle \phi \rangle_L)^4 \rangle_L}{3 \langle (\phi - \langle \phi \rangle_L)^2 \rangle_L^2}, \quad (3.17)$$

donde $\langle \dots \rangle$ representa el promedio tomado a lo largo de una simulación de Monte Carlo de un sistema finito de tamaño L . Estos valores medios podemos obtenerlos utilizando la ecuación (3.15) y el hecho de que para esta distribución se cumple que $\langle \phi^n \rangle = 0$ para n impar, así,

$$\langle \phi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^2 P(\phi) d\phi = \sigma^2 + \phi_0^2, \quad (3.18)$$

$$\langle \phi^4 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^4 P(\phi) d\phi = 3\sigma^4 + 6\sigma^2\phi_0^2 + \phi_0^4. \quad (3.19)$$

Reemplazando en la ecuación anterior, el cumulante de Binder puede expresarse como,

$$U_L = 1 - \frac{3\sigma^4 + 6\sigma^2\phi_0^2 + \phi_0^4}{3(\sigma^2 + \phi_0^2)^2}, \quad (3.20)$$

o en su forma más general y conocida,

$$U_L = 1 - \frac{\langle \phi^4 \rangle_L}{3 \langle \phi^2 \rangle_L^2}. \quad (3.21)$$

En la fase desordenada, es decir, para $T \gg T_c$ y $\xi \ll L$ se puede ver que para $L \rightarrow \infty$, la distribución del parámetro de orden $P(\phi)$ presenta un sólo pico en $\phi_0 = 0$. En este caso el cumulante resulta $U_L = 0$ y tiende a cero según,

$$U_L \propto L^{-D}. \quad (3.22)$$

Por otro lado, en la fase ordenada ($T \rightarrow 0$ y $\xi \gg L$) se puede mostrar que el cumulante tiende, en el límite termodinámico, al valor $U_L = 2/3$.

El cumulante presenta entonces, una suave variación con la temperatura entre $U_L = 2/3$ y $U_L = 0$. Sin embargo su característica más sobresaliente es que para $T = T_c$, el valor de U_L no depende del tamaño del sistema L . Notemos que,

$$\frac{\langle \phi^4 \rangle_L}{3 \langle \phi^2 \rangle_L^2} = \frac{L^{-4\beta/\nu} \tilde{\phi}_4(L^{1/\nu} t)}{\left(L^{-2\beta/\nu} \tilde{\phi}_2(L^{1/\nu} t) \right)^2} = \tilde{U}_L(L^{1/\nu} t) \quad (3.23)$$

donde \tilde{U}_L es la correspondiente función universal de escaleo para el cumulante de Binder. Por lo tanto, para $T = T_c$ el cumulante de Binder toma un valor fijo, no trivial y universal U^* para todos los tamaños del sistema. Este comportamiento particular del cumulante es lo que lo hace útil y efectivo para el cálculo de la temperatura crítica de transición. De esta manera, si graficamos varias curvas de U_L vs T para distintos tamaños del sistema L , las mismas se cruzarán en el mismo punto para $T = T_c$ como se puede apreciar en la Figura 3.10. De esta manera podemos estimar la temperatura crítica del sistema infinito a partir del *cruce de cumulantes*.

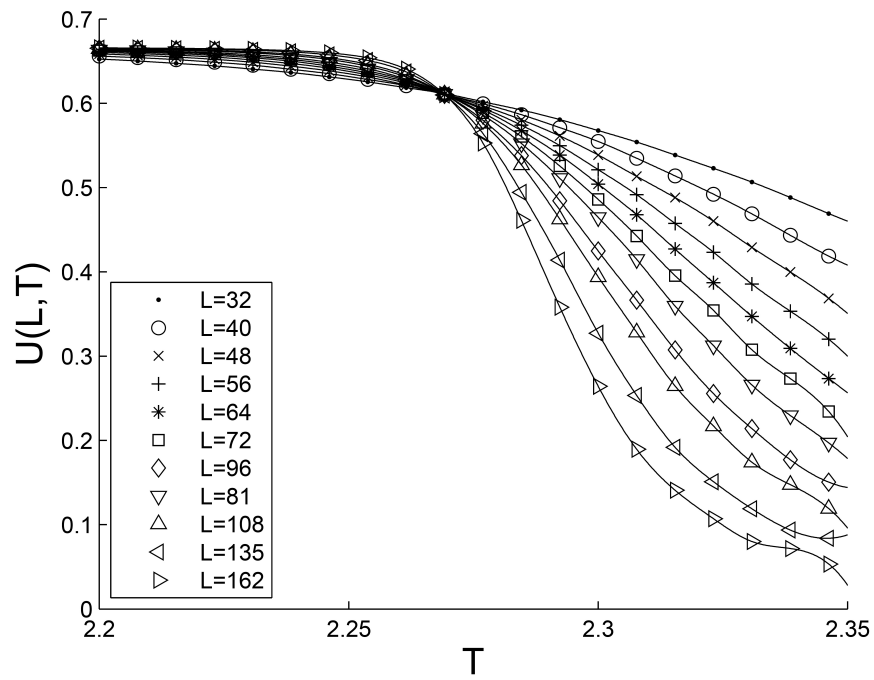


Figura 3.10: Curvas del cumulante de Binder U_L en función de la temperatura para sistemas de distintos tamaños correspondientes al modelo de Ising. Se puede ver cómo a partir del cruce de las curvas se puede estimar la temperatura crítica del sistema infinito.

Capítulo 4

Modelos y Aproximaciones teóricas

4.1. Introducción

En este capítulo presentaremos brevemente las principales contribuciones previas en lo que se refiere a modelos y desarrollos teóricos que permitan describir los sistemas de adsorción-desorción. En los capítulos 6 y 7 haremos uso de algunas de las ideas presentadas aquí para describir nuestros sistemas de estudio.

Existe gran cantidad de modelos que permiten explicar o describir físicamente los fenómenos de adsorción, cada uno con sus ventajas y desventajas, siendo uno de los más utilizados, el modelo de "Gas de Red" (sección 4.2). Hemos elegido este modelo para describir nuestro fenómeno debido a su sencillez y claridad. Éste puede ser resuelto de manera exacta en una dimensión pero en dos y tres dimensiones el modelo no tiene solución exacta, y debemos hacer uso de aproximaciones teóricas para describir el comportamiento de los sistemas. En este capítulo presentaremos dos aproximaciones teóricas clásicas muy utilizadas, la aproximación de Bragg-Williams o de Campo Medio (sección 4.7.1) y la aproximación Cuasi-Química (CQ) (sección 4.7.2).

4.2. Modelo de Gas de Red

En esta sección presentamos el modelo de gas de red, el cual será la base fundamental de todos los estudios que desarrollaremos más adelante. Este modelo nos permite describir la superficie de un sólido en base a una red geométrica regular y ha resultado ser de gran utilidad en problemas relacionados con la interfase gas-sólido, basándose en las siguientes suposiciones:

- La superficie está compuesta por sitios adsortivos que la definen.
- La adsorción es localizada, donde las moléculas de gas sólo pueden ser adsorbidas en un mínimo de energía.
- Existe una energía de interacción entre la molécula adsorbida y el sólido, asociada a cada sitio adsortivo.
- Las partículas adsorbidas pueden interactuar entre si.

La superficie de cualquier sólido está compuesta por átomos o grupos de átomos de la misma clase, ordenados periódicamente. Las partículas así dispuestas forman una red bidimensional de puntos en la superficie de un sólido, donde cada uno de ellos está ocupado por la misma unidad estructural o base (grupo de átomos). Así la superficie de un sólido se puede considerar como un arreglo periódico de partículas idénticas.

Las partículas que se encuentran en la superficie de un sólido, tienen en promedio menos partículas vecinas a su alrededor que las que se encuentran en el seno del material. Esto hace que la superficie de un sólido presente energías de interacción no compensadas causando la aparición de un potencial adsortivo responsable del fenómeno de adsorción (ver Figura 1.1). El mapa energético de este potencial adsortivo dependerá de la configuración de cada material, pero de manera general presentará mínimos locales pronunciados de energía separados por zonas de energía elevada. Dada la periodicidad estructural de las superficies sólidas, la ubicación de estos mínimos de energía tendrá también un carácter periódico como se ve en la Figura 4.1. En estos

mínimos de energía es donde las partículas se adsorben de manera preferencial y se denominan sitios adsortivos.

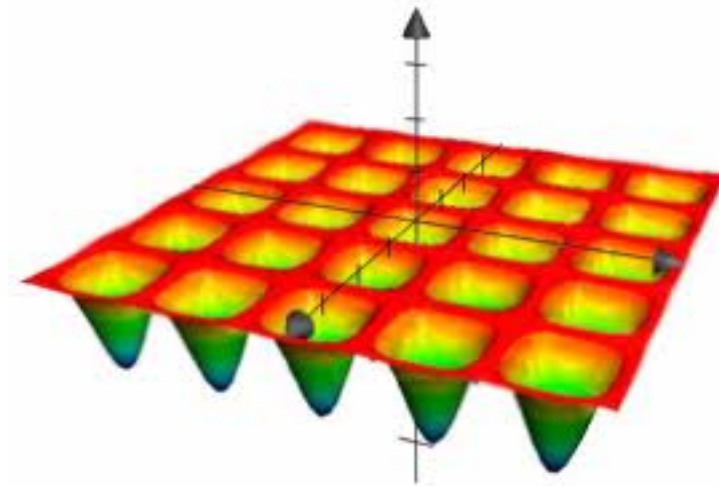


Figura 4.1: Representación esquemática de un potencial adsortivo periódico. Se puede ver cómo los mínimos localizados (sitios adsortivos) forman un conjunto ordenado.

De esta manera podemos representar a la superficie del sólido como un arreglo o red bidimensional de sitios adsortivos [47, 48, 49, 50]. Es decir, la superficie se reemplaza por una grilla puntos o sitios donde se pueden adsorber las partículas de un gas por ejemplo. Cada uno de los sitios de la red representa un mínimo de potencial y puede albergar una partícula monoatómica. En la Figura 4.2 se muestra una representación de este modelo donde los círculos blancos representan los sitios vacíos, mientras que los círculos negros representan sitios que se encuentran ocupados por un segmento de la partícula adsorbida.

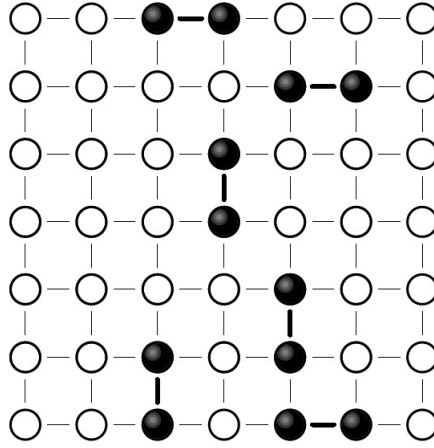


Figura 4.2: Representación de una red de sitios adsorptivos. Los círculos en blanco representan sitios vacíos mientras que los negros son sitios ocupados. En este caso se ha representado la adsorción de dímeros homonucleares.

En cada sitio de la red se pueden adsorber una (mono-capa) o más (multicapa) partículas, y se dice que un sitio está *vacío* cuando no tiene ninguna partícula adsorbida y que está *lleno* en el caso contrario.

Consideremos ahora una molécula aislada en las cercanías de la superficie. Dicha molécula experimentará una interacción adsorbato-adsorbente con las moléculas y átomos de la superficie [51]. Aparecen entonces dos tipos de interacción, una atractiva (Interacción de Van der Waals) y una repulsiva debida al solapamiento de las nubes electrónicas de los átomos de la molécula de prueba y las de los átomos de la superficie. La energía $u(r)$ entre la molécula y cada uno de los átomos del sólido puede representarse mediante un potencial del tipo de Lennard-Jones:

$$u(r) = 4\epsilon \left[- \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (4.1)$$

donde r es la distancia de la molécula de prueba a un átomo particular del sólido. El significado de los parámetros de la ecuación (4.1) se muestran en la siguiente figura.

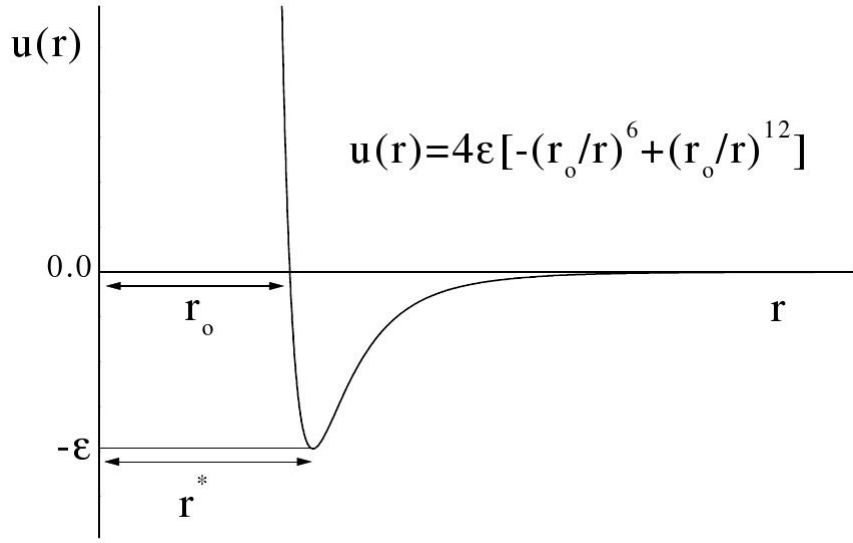


Figura 4.3: Representación del potencial de Lennard-Jones en función de la distancia r . En la figura se indica el significado de los parámetros r_o y $ε$.

Ahora bien, la energía total de adsorción de la molécula aislada, a una distancia z normal a la superficie, será la suma de las energías de interacción con cada uno de los átomos de la superficie. Es decir, será la suma de $u(r)$ sobre todos los átomos, por lo tanto,

$$U_{(r)} = \sum_i u(r_i) \quad (4.2)$$

Si fijamos ahora x e y mientras hacemos variar z , la expresión anterior se reduce a la siguiente ecuación:

$$U_{(z)} = \frac{a}{z^9} - \frac{b}{z^3} \quad (4.3)$$

donde a y b son constantes. El valor de $U_{(z)}$ deberá ser distinto cuando una molécula se encuentra entre átomos del sólido o cuando se encuentra sobre uno de ellos, es decir $U_{(z)}$ varía para distintos valores de x e y sobre la superficie. Si la partícula se mueve paralelamente a la superficie del sólido, encontrará continuamente barreras energéticas ΔU_0 y para continuar su movimiento deberá “saltar” estas barreras. En el régimen de

bajas temperaturas ($\Delta U_0 \gg k_b T$)¹, la energía térmica $k_b T$ de las moléculas adsorbidas es pequeña comparada con la intensidad de la barrera, entonces cada molécula queda “atrapada” (localizada) en un mínimo de potencial, es decir, en un *sitio adsortivo*. La molécula permanece localizada en el sitio adsortivo excepto cuando se produce una desorción² y la molécula pasa a la fase gas, siendo este proceso necesario para que las fases lleguen al equilibrio. Nuestra descripción del sistema será bajo estas condiciones, es decir, que la adsorción es localizada y que las moléculas se adsorben y desorben como un todo (sin disociación ni religadura).

4.3. Adsorción en monocapa: Isoterma de Langmuir

La información más básica que podemos obtener de un proceso de adsorción, es la *isoterma de adsorción*. En esta sección presentaremos un modelo bastante sencillo y muy utilizado para la obtención de dicha función.

Como ya mencionamos en la sección anterior, representamos a la superficie como un arreglo geométrico regular bidimensional de sitios adsortivos. Considerando que la fase adsorbida está en equilibrio termodinámico con una fase gaseosa que proviene de un reservorio de partículas que se encuentra a temperatura T y potencial químico μ , podemos aplicar el formalismo macro-canónico de la mecánica estadística para estudiar este problema.

A continuación supondremos que un sitio particular de la red puede albergar como máximo una partícula, siendo ε su energía en la fase adsorbida, y además que no hay interacción entre las moléculas depositadas sobre la superficie. Estas son las suposiciones en las que se basa el modelo de *Langmuir*. Bajo estas condiciones podemos plantear el problema de la siguiente manera: tenemos M sitios adsortivos con la misma energía ε y número de ocupación n . Cuando el sitio está “vacío” $n = 0$ y su energía es nula, cuando el sitio está ocupado $n = 1$ y su energía es ε . En este régimen podemos aplicar

¹ k_b es la constante de Boltzman

²En algunos modelos se agrega también el proceso de difusión de las moléculas adsorbidas, permitiendo que éstas puedan moverse ligeramente por la red una vez adsorbidas.

en el formalismo macro-canónico la factorizabilidad de la *gran función de partición* Ξ del sistema. Es decir,

$$\Xi = \vartheta^M \quad (4.4)$$

donde ϑ es la gran función de partición de un sitio y tiene la siguiente expresión:

$$\vartheta = 1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \quad (4.5)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzman. Cuando el sistema intercambia una cantidad ΔN de partículas con el reservorio, realiza un trabajo

$$\Delta W = \mu \Delta N$$

Teniendo en cuenta este trabajo, podemos definir un potencial termodinámico llamado *gran potencial*,

$$\Psi = U - \mu N - TS \quad (4.6)$$

cuyo mínimo caracteriza el equilibrio termodinámico del sistema, y donde U , N y S , son la energía, el número de partículas y la entropía del sistema respectivamente. Estas cantidades están relacionadas por los siguientes potenciales termodinámicos,

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = U + pV - TS$$

que se denominan Entalpía H , Energía libre de Helmholtz F y Energía libre de Gibbs G .

Consideremos ahora la expresión de Ψ , y utilizando la gran función de partición podemos escribirla como,

$$\Psi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi \quad (4.7)$$

Reemplazando la expresión para Ξ de la ecuación (4.4) en la ecuación (4.7) podemos obtener la energía del sistema como una función de la temperatura y el potencial químico,

$$U = \left(\frac{\partial (\beta \Psi)}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu} = \frac{M \varepsilon e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}.$$

A partir de esta expresión podemos calcular la energía media por sitio $\varepsilon_{medio} = \frac{U}{M}$ como,

$$\varepsilon_{medio} = \frac{U}{M} = \varepsilon \frac{e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad (4.8)$$

El número medio de partículas adsorbidas se calcula como, $N = -\frac{\partial \Psi}{\partial \mu}$, y entonces,

$$N = M \frac{e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad (4.9)$$

Introducimos ahora la cantidad θ denominada *cubrimiento superficial* y definida como el cociente entre el número de partículas adsorbidas y el número de sitios adsorptivos,

$$\theta = \frac{N}{M} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad (4.10)$$

Tenemos entonces una expresión que nos entrega el cubrimiento en función del potencial químico y de la temperatura. Si hacemos variar μ dejando T fijo vamos a obtener una curva que es llamada *Isoterma de Langmuir* y se representa en la siguiente figura,

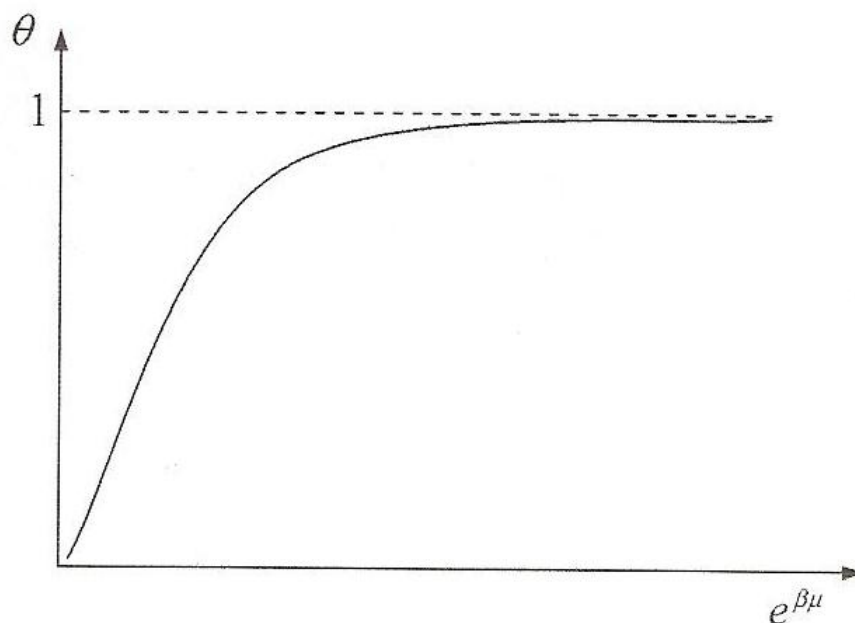


Figura 4.4: Isoterma de Langmuir. Cubrimiento superficial θ en función de $e^{\beta\mu}$, donde μ es el potencial químico

Podemos ver a partir de la figura que con el aumento de μ el valor de θ crece hasta el valor 1, es decir la red se llena con el aumento del potencial químico.

Si bien la isoterma de Langmuir es una de las más simples, provee un importante entendimiento del comportamiento del cubrimiento superficial al aumentar la presión o el potencial químico y su relación con la temperatura. Existen muchos procesos de adsorción que pueden ser descritos de manera correcta con este enfoque y esta isoterma es muy utilizada para ajustar isotermas obtenidas experimentalmente. Como un ejemplo, mediante la ecuación de Langmuir es posible predecir cómo la cinética de ciertas reacciones de catálisis puede variar con la presión parcial de los gases reactivos sobre la superficie catalítica.

4.4. Gas de red de k -meros adsorbidos en 1D sin interacciones laterales

En esta sección nos proponemos encontrar las variables termodinámicas que describen el problema de adsorción unidimensional. Seguiremos considerando que las interacciones entre las especies adsorbidas son nulas, es decir, no hay interacciones laterales. El sistema consiste básicamente en N k -meros (partícula lineal que ocupa k sitios consecutivos de la red) que se adsorben sobre una red unidimensional. Si la superficie de adsorción es homogénea, todos los sitios con energía U_0 son equivalentes para la adsorción. Un k -mero adsorbido en la superficie homogénea tendrá una energía de adsorción $E_k = kU_0$, donde k es el número de segmentos que componen las moléculas del adsorbato. Si la distancia entre dos segmentos consecutivos del k -mero es igual al parámetro de la red a , entonces éste ocupa k sitios de la red cuando es adsorbido en la superficie. Necesitamos ahora obtener la función de partición canónica $Z_{(M,N,T)}$ de nuestro sistema. Como no hay interacciones laterales entre los k -meros adsorbidos, todas las maneras de disponer los N k -meros en M sitios tienen la misma probabilidad, es decir, todas las configuraciones son equiprobables. Tenemos entonces,

$$Z_{(M,N,T)} = \Omega_{(M,N)} e^{-\beta N E_k} \quad (4.11)$$

donde $\Omega_{(M,N)}$ es el número total de configuraciones posibles de N k -meros sobre M sitios.

Vamos a introducir ahora la variable n_e definida como, $n_e = n^\circ \text{ de } k\text{-meros} + n^\circ \text{ de sitios vacíos}$, entonces,

$$n_e = N + (M - kN) = M - (k - 1)N$$

A partir de esta definición podemos calcular $\Omega_{(M,N)}$ como el número total de com-

binaciones de N k -meros idénticos sobre n_e entidades, con lo cual

$$\Omega_{(M,N)} = \binom{n_e}{N} = \frac{[M - (k-1)N]!}{N! [M - kN]!} \quad (4.12)$$

Estamos buscando las propiedades termodinámicas de nuestro sistema y nos encontramos bajo el marco del formalismo canónico de la Mecánica Estadística, por lo tanto es conveniente obtener la energía libre de Helmholtz $F_{(M,N,T)}$, la cual podremos relacionar con las propiedades termodinámicas más importantes. La expresión de $F_{(M,N,T)}$ está relacionada con la función de partición $Z_{(M,N,T)}$, y por lo tanto con $\Omega_{(M,N)}$ de la siguiente manera,

$$\beta F_{(M,N,T)} = -\ln Z_{(M,N,T)} = -\ln \Omega_{(M,N)} + \beta E_k N \quad (4.13)$$

donde las principales funciones termodinámicas pueden ser obtenidas a partir de la expresión diferencial de la energía libre de Helmholtz,

$$dF = -SdT - \Pi dM + \mu dN \quad (4.14)$$

En la expresión anterior S es la entropía, Π representa la presión generalizada y μ el potencial químico. A partir de esta última expresión vemos que S , Π , y μ pueden expresarse como,

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,M} ; \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{M,N} ; \quad \Pi = - \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_{T,N} \quad (4.15)$$

Reemplazando la expresión para $\Omega_{(M,N)}$ dada por la ecuación (4.12) en la expresión (4.13) obtenemos,

$$\beta F_{(M,N,T)} = -\{\ln [M - (k-1)N]! - \ln N! - \ln [M - kN]!\} + \beta N E_k \quad (4.16)$$

Utilizaremos ahora la aproximación de Stirling ($\ln x! = x \ln x - x$) para escribir la expresión anterior de la siguiente manera,

$$\beta F_{(M,N,T)} = -[M - (k-1)N] \ln [M - (k-1)N] + N \ln N + [M - kN] \ln [M - kN] + \beta N E_k \quad (4.17)$$

A partir de las expresiones (4.15) podemos encontrar las siguientes expresiones para la entropía S y el potencial químico μ ,

$$\frac{S_{(M,N)}}{k_b} = [M - (k-1)N] \ln [M - (k-1)N] - N \ln N - (M - kN) \ln (M - kN) \quad (4.18)$$

$$\beta \mu_{(M,N,T)} = \ln \left(\frac{kN}{M} \right) + (k-1) \ln \left[1 - \frac{(k-1)N}{M} \right] - k \ln \left[1 - \frac{kN}{M} \right] + \beta E_k \quad (4.19)$$

Para seguir adelante, es conveniente definir las funciones termodinámicas por sitio de adsorción. Definimos la energía libre por sitio $f = \frac{F}{M}$, la entropía por sitio $s = \frac{S}{M}$ y el cubrimiento como $\theta = \frac{kN}{M}$, y a partir de estas definiciones podemos escribir (4.17), (4.18) y (4.19) como,

$$\beta f_{(\theta,T)} = - \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta \right] + \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} + (1-\theta) \ln(1-\theta) + \beta \theta U_0 \quad (4.20)$$

$$\frac{s(\theta)}{k_b} = \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta \right] - \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} - (1-\theta) \ln(1-\theta) \quad (4.21)$$

$$\exp [\beta(\mu - kU_o)] = \frac{\theta \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta \right]^{(k-1)}}{(1-\theta)^k} \quad (4.22)$$

Se ve que la última expresión representa la isoterma de adsorción, pues relaciona

el potencial químico con el cubrimiento superficial. En la Figura 4.5 se puede observar el comportamiento de las isothermas de adsorción para distintos valores de la energía de adsorción U_0 . Se puede observar que cuando aumenta la energía de adsorción, ésta favorece el cubrimiento de la red.

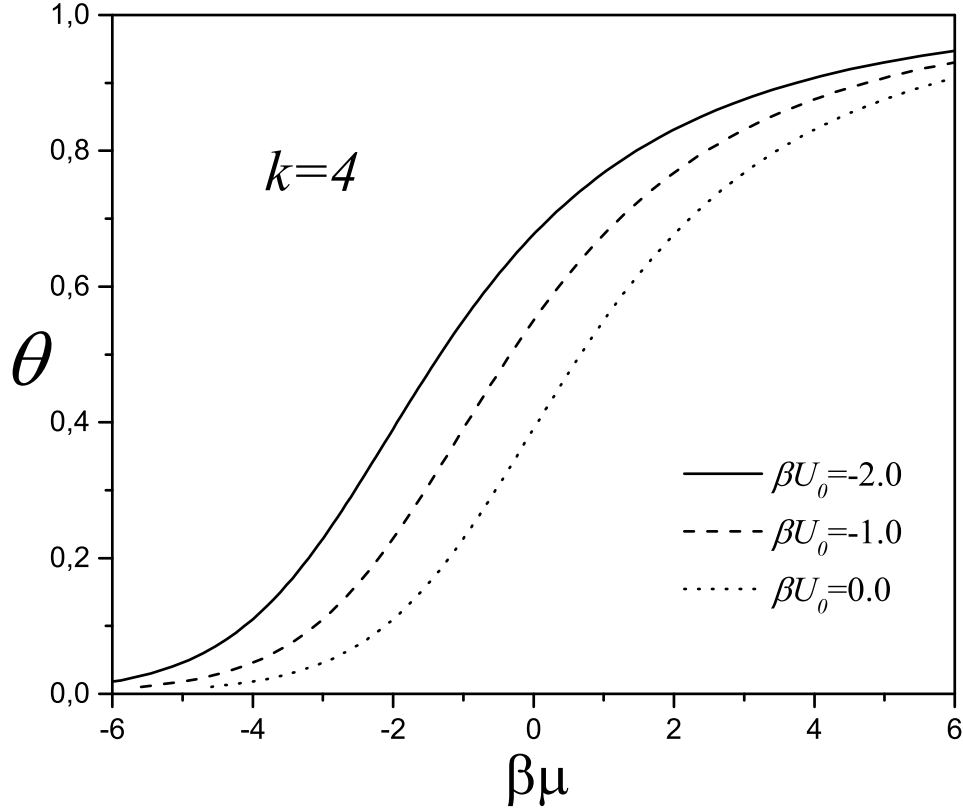


Figura 4.5: Cubrimiento superficial en función del potencial químico relativo μ^* ($\beta\mu^* = \beta\mu + \ln C_k$) para tamaño $k = 4$ y distintos valores de βU_0 .

4.5. Gas de red de k -meros adsorbidos en 1D con interacciones laterales

En esta sección presentaremos el estudio de la adsorción de k -meros *interactuantes* en una red unidimensional. A diferencia de lo visto en la sección anterior, ahora vamos a considerar que cada k -mero adsorbido puede interactuar con sus vecinos más próximos

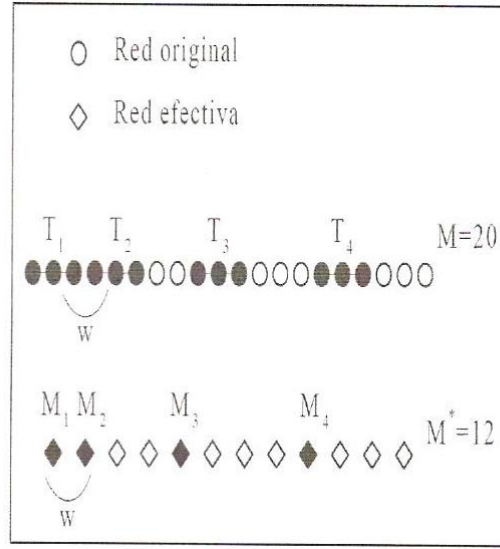


Figura 4.6: Transformación de la red directa de trímeros a la red efectiva compuesta por monómeros.

a través de las unidades que se encuentran en sus extremos. La interacción w puede ser atractiva ($w < 0$) o repulsiva ($w > 0$).

El sistema es entonces el siguiente: tenemos N k -meros adsorbidos interactuantes entre si sobre la red lineal de M sitios. Para resolver el problema vamos a hacer una transformación que consiste en pasar del problema original de N k -meros y M sitios a un problema donde tenemos N *monómeros* adsorbidos sobre una red M^* sitios, como se muestra en la Figura 4.6. Como se puede apreciar a partir de dicha figura, a cada k -mero en la red original de M sitios le hacemos corresponder un *monómero* en la nueva red *efectiva* de M^* sitios. Los nuevos *monómeros* en la red efectiva también interactúan a primeros vecinos con energía w . Por lo tanto el número de sitios de la red efectiva M^* es,

$$M^* = n^\circ \text{ de monómeros} + n^\circ \text{ de sitios adsorbtivos}$$

$$M^* = N + M - kN$$

$$M^* = M - (k - 1)N \quad (4.23)$$

La expresión para el cubrimiento de la red original es

$$\theta = \frac{kN}{M} \quad (4.24)$$

y por lo tanto el cubrimiento de la red efectiva es

$$\theta^* = \frac{N}{M^*} \quad (4.25)$$

A partir de las expresiones (4.24) y (4.25) vemos que la relación entre θ y θ^* viene dada por la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} \theta^* &= \frac{N}{M - (k-1)N} \\ \theta^* &= \frac{N/M}{1 - (k-1)N/M} \\ \theta^* &= \frac{\theta/k}{1 - \binom{k-1}{k} \theta} \end{aligned} \quad (4.26)$$

La energía de Helmholtz correspondiente a la red original F debe ser igual a la de la red efectiva F^* , es decir

$$F(\theta) = F^*(\theta^*) \quad (4.27)$$

Partiendo de la expresión anterior calcularemos ahora la relación que existe entre la energía libre por sitio correspondiente a la red original f y la correspondiente a la red efectiva f^* .

$$\begin{aligned} F &= F^* \\ \frac{F}{M} M &= \frac{F^*}{M^*} M^* \\ f &= \frac{M^*}{M} f^* \end{aligned}$$

$$f = \frac{M - (k-1)N}{M} f^*$$

$$f = \left[1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \right] f^* \quad (4.28)$$

Aquí hay que destacar que f^* es la energía libre por sitio del modelo de Ising unidimensional el cual puede ser resuelto de manera exacta [48] y su solución es la siguiente,

$$\begin{aligned} \beta f_{(\theta^*, T)}^* &= \beta w \left[\theta^* - \frac{1-b^*}{2A} \right] - \theta^* \ln \theta^* - (1 - \theta^*) \ln(1 - \theta^*) \\ &+ \left[\theta^* - \frac{1-b^*}{2A} \right] \ln \left[\theta^* - \frac{1-b^*}{2A} \right] + \left(\frac{1-b^*}{A} \right) \ln \left(\frac{1-b^*}{2A} \right) \\ &+ \left[1 - \theta^* - \left(\frac{1-b^*}{2A} \right) \right] \ln \left[1 - \theta^* - \left(\frac{1-b^*}{2A} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.29)$$

donde

$$A = 1 - e^{-\beta w} \quad (4.30)$$

$$b^* = [1 - 4A\theta^*(1 - \theta)]^{1/2} \quad (4.31)$$

En la ecuación (4.29) obtuvimos la expresión para f^* , ahora utilizando las ecuaciones (4.26) a (4.31) vamos a obtener $f_{(\theta, T)}$ como,

$$\begin{aligned} \beta f_{(\theta, T)} &= \left[1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \right] \beta f^* \\ \beta f_{(\theta, T)} &= \beta w \left(\frac{\theta}{k} - \alpha \right) - \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} - (1 - \theta) \ln(1 - \theta) + 2\alpha \ln \alpha \\ &+ \left(\frac{\theta}{k} - \alpha \right) \ln \left(\frac{\theta}{k} - \alpha \right) + (1 - \theta - \alpha) \ln(1 - \theta - \alpha) + \beta \theta U_0 \end{aligned} \quad (4.32)$$

En la expresión anterior hemos puesto,

$$\alpha = \frac{2\theta(1 - \theta)}{k \left[1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta + b \right]} \quad (4.33)$$

y

$$b = \left\{ \left[1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \right]^2 - \frac{4A}{k} (\theta - \theta^2) \right\}^{1/2} \quad (4.34)$$

Habiendo encontrado una expresión para la energía libre de Helmholtz por sitio, nos proponemos ahora calcular otras funciones termodinámicas de interés tales como la entropía por sitio y el potencial químico en función del cubrimiento.

Utilizando las expresiones (4.15) y la expresión (4.32) para f , encontramos la siguiente relación para la entropía por sitio,

$$\frac{s(\theta)}{k_b} = \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} + (1-\theta) \ln(1-\theta) - 2\alpha \ln \alpha - \left(\frac{\theta}{k} - \alpha \right) \ln \left(\frac{\theta}{k} - \alpha \right) - (1-\theta-\alpha) \ln(1-\theta-\alpha) \quad (4.35)$$

La expresión para el isoterma de adsorción de k -meros interactuantes en una dimensión tiene solución analítica exacta y la presentamos a continuación,

$$k^{(1-k)} \exp [\beta(\mu - w - kU_0)] = \frac{[k(b-1+\theta) + \theta]}{[k(b+1-\theta) - \theta]^k} \left[1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta + b \right]^{k-1} \quad (4.36)$$

donde b viene dado por (4.34) y A por (4.30).

En la Figura 4.7 se muestran las isotermas de adsorción para el caso en que se consideran interacciones laterales atractivas. Es evidente a través de la gráfica que las interacciones entre las moléculas del adsorbato favorecen la adsorción.

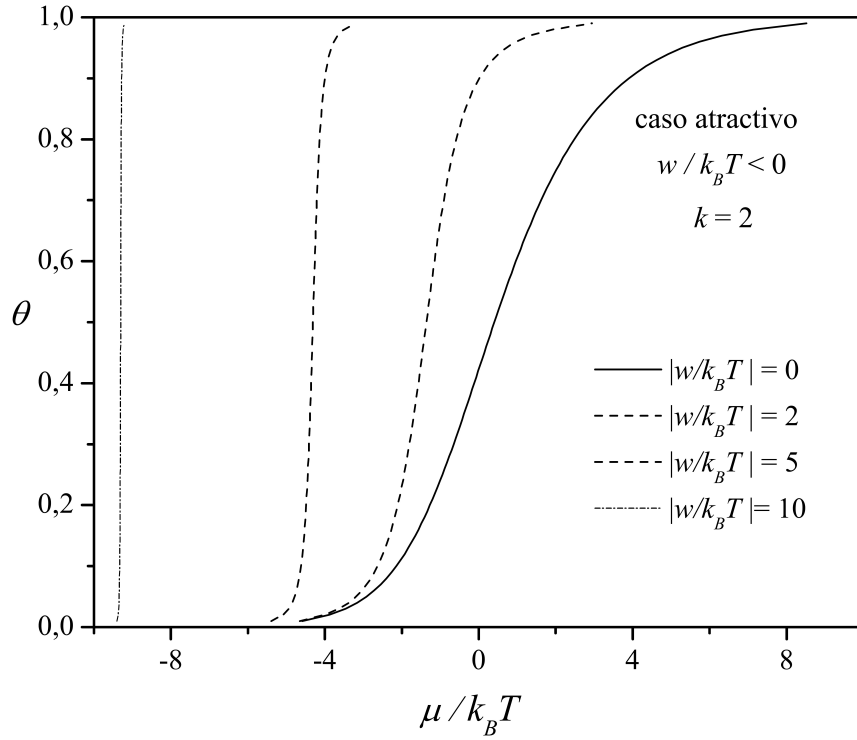


Figura 4.7: Isotermas de adsorción para tamaño $k = 2$ y distintos valores para las interacciones laterales.

4.6. Gas de red de k -meros n -dimensional sin interacciones laterales

El objetivo de esta sección es ampliar la descripción de adsorción con múltiple ocupación de sitio en redes de dos o más dimensiones. En las secciones 4.4 y 4.5 estudiamos el caso unidimensional y obtuvimos las funciones termodinámicas de forma exacta. La idea ahora es generalizar aquellas ideas para llevar el problema a n -dimensiones.

Como punto de partida, tomaremos la función de partición calculada de forma exacta en una dimensión para un gas de k -meros no interactuantes [sección 4.4, ec.(4.11-4.12)] y trataremos de obtener una expresión aproximada para la correspondiente función de partición en n -dimensiones.

Por lo dicho anteriormente, es claro que debemos hallar un mecanismo para tener en cuenta la dimensionalidad del problema. Ésta se introduce a través del número de

coordinación o conectividad de la red c . La conectividad es el número de primeros vecinos de un sitio cualquiera, por ejemplo en la red cuadrada $c = 4$. Asumiremos entonces que la cantidad Ω , que denominaremos *factor configuracional*, dado por la ecuación (4.12) para N y M fijos, es función también de la conectividad c . Así, $\Omega = \Omega_{(M,N,c)}$.

El paso siguiente es calcular $\Omega_{(M,N,c)}$ y lo haremos de la siguiente manera: consideraremos que las moléculas están distribuidas al azar sobre una red y seguiremos los argumentos utilizados por diferentes autores [10, 48, 52, 53, 54], que permiten relacionar el factor configuracional en una dimensionalidad arbitraria $\Omega_{(M,N,c)}$ con el correspondiente al unidimensional $\Omega_{(M,N,2)}$ (en 1D, $c = 2$) mediante la siguiente expresión,

$$\frac{\Omega_{(M,N,c)}}{\Omega_{(M,N,2)}} = K_{(c,k)}^N \quad (4.37)$$

donde $K_{(c,k)}$ es una función de la conectividad de la red y del tamaño del k -mero.

Estamos en condiciones ahora de reescribir la ecuación (4.13) en la forma,

$$\beta F_{(M,N,T,c)} = -\ln Z_{(M,N,T,c)} = -\ln \Omega_{(M,N,c)} + \beta N E_k \quad (4.38)$$

donde $\Omega_{(M,N,c)}$ viene dado por la ecuación (4.37).

A esta altura tenemos la posibilidad de recalcular las principales funciones termodinámicas y generalizarlas para una conectividad arbitraria c .

$$\beta f_{(\theta,T,c)} = - \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta \right] + \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} + (1-\theta) \ln(1-\theta) + \beta \theta U_0 - \frac{\theta}{k} \ln K_{(c,k)} \quad (4.39)$$

$$\frac{s_{(\theta,c)}}{k_b} = \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta \right] - \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} - (1-\theta) \ln(1-\theta) + \frac{\theta}{k} \ln K_{(c,k)} \quad (4.40)$$

$$k K_{(c,k)} \exp [\beta(\mu - k U_0)] = \frac{\theta \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta \right]^{k-1}}{(1-\theta)^k} \quad (4.41)$$

Hemos obtenido así las funciones termodinámicas de interés, es decir, la energía libre de Helmholtz por sitio $f_{(\theta,T,c)}$, la entropía por sitio $s_{(\theta,c)}$ y el potencial químico μ en función del cubrimiento θ para un gas de red con moléculas poliatómicas que no interactúan entre sí en una red de *conectividad* c .

4.7. Gas de red de k -meros n -dimensional con interacciones laterales: Aproximaciones teóricas

En esta sección trataremos el caso general de la adsorción de k -meros en una red de conectividad c con interacciones laterales de intensidad w . No existe en la actualidad una solución exacta a este problema, sólo tenemos aproximaciones teóricas. A continuación presentaremos dos de ellas que son muy utilizadas y que han entregado grandes resultados. En la primera parte de esta sección presentaremos la aproximación de Bragg-Williams o campo medio, y luego introduciremos la aproximación Cuasi-Química.

4.7.1. Aproximación de Bragg-Williams o de Campo Medio

A través de la aproximación de Bragg-Williams podemos extraer las características cualitativas más importantes del efecto que tienen las interacciones laterales sobre la adsorción de k -meros.

El primer paso, como en todos los problemas que hemos tratado hasta aquí, es encontrar la función de partición canónica del sistema, $Z_{(N,M,T,c)}$. Nuestro sistema es un gas de red de k -meros con interacciones laterales de magnitud w a primeros vecinos. Entonces tenemos [55, 56],

$$Z_{(N,M,T,c)} = \sum_{\{E_k\}} \Omega_{(E_k)} e^{-\beta E_{k(N,M)}} \quad (4.42)$$

Donde Ω_{E_k} representa el número total de configuraciones del sistema consistentes

con una energía total E_k . La energía total del sistema para un dado N , dependerá del número de enlaces entre k -meros vecinos, es decir dependerá del número de pares de primeros vecinos pertenecientes a distintos k -meros, N_{11} . Por lo tanto, podemos expresar la función de partición en función de N_{11} de la siguiente manera,

$$Z_{(N,M,T,c)} = \sum_{N_{11}} \Omega_{(M,N,N_{11})} e^{-\beta(wN_{11} + kNU_0)} \quad (4.43)$$

donde wN_{11} representa la energía de interacción entre los adsorbatos y U_0 es la energía de adsorción de un sitio ocupado; por lo tanto la energía total queda expresada como $E_k = wN_{11} + kNU_0$. La aproximación de campo medio consiste en reemplazar el número de pares de primeros vecinos N_{11} de cada estado por el número medio de pares de primeros vecinos \bar{N}_{11} y la energía debida a la interacción entre k -meros de cada configuración wN_{11} por la energía media de interacción $w\bar{N}_{11}$. Así obtenemos la siguiente expresión para la función de partición canónica,

$$Z_{(N,M,T,c)} = \Omega_{(M,N,c,T)} e^{-\beta(NE_k + \bar{N}_{11}w)} \quad (4.44)$$

donde \bar{N}_{11} es el número medio de pares de primeros vecinos y cada uno de ellos contribuye con una energía w a la energía total del sistema. Entonces $\bar{N}_{11}w$ representa la energía de interacción promedio.

La aproximación de campo medio consiste en calcular el factor configuracional $\Omega_{(M,N,c,T)}$ suponiendo que las moléculas del adsorbato están distribuidas de forma des-correlacionada, lo que es equivalente a decir que $w = 0$. Debido a ésta suposición, la aproximación será correcta solo en el límite $T \rightarrow \infty$, y podemos calcular el factor configuracional como lo hicimos en la ecuación (4.37). Por lo tanto obtenemos,

$$Z_{(M,N,c,T)} = K_{(c,k)}^N \frac{[M - (k-1)N]!}{N! [M - kN]!} e^{-\beta NE_k} e^{-\beta \bar{N}_{11}w} \quad (4.45)$$

aquí a $e^{-\beta \bar{N}_{11}w}$ se le denomina término de campo medio.

El número medio de pares de primeros vecinos \overline{N}_{11} lo calculamos de la siguiente manera: cada k -mero adsorbido sobre una red de conectividad c tendrá $(c-1)$ sitios vecinos en sus dos extremos y $(c-2)$ sitios vecinos en cada una de sus $(k-2)$ unidades centrales restantes; de esta manera cada k -mero estará conectado a $\lambda = [2(c-1) + (k-2)(c-2)]$ sitios y la probabilidad de cada uno de esos λ sitios este ocupado es igual al cubrimiento superficial $\theta = \frac{kN}{M}$. Por lo tanto, si tenemos N k -meros adsorbidos \overline{N}_{11} viene dado por,

$$\overline{N}_{11} = \frac{1}{2}(n^\circ k\text{-meros}).(n^\circ \text{ de vecinos}).(\text{probabilidad de ocupación}) \quad (4.46)$$

$$\overline{N}_{11} = \frac{1}{2}N \cdot [2(c-1) + (k-2)(c-2)] \cdot \left(\frac{kN}{M}\right)$$

$$\overline{N}_{11} = \frac{1}{2}\lambda \frac{kN^2}{M} \quad (4.47)$$

donde $1/2$ se introduce para no contar 2 veces cada par.

Habiendo obtenido la función de partición $Z_{(M,N,c,T)}$, el paso siguiente es calcular las funciones termodinámicas de interés como lo hicimos en las secciones anteriores. Podemos obtener por lo tanto la energía libre de Helmholtz por sitio $f_{(\theta,c,T)}$ en función de $\theta = \frac{kN}{M}$. La expresión correspondiente es la siguiente,

$$\begin{aligned} \beta f_{(\theta,c,T)} = & - \left[1 - \frac{(k-1)}{k}\theta \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)}{k}\theta \right] + \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} + (1-\theta) \ln(1-\theta) \\ & + \beta\theta U_0 + \beta\lambda w \frac{\theta^2}{k} - \frac{\theta}{k} \ln K_{(c,k)} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Otra función termodinámica que podemos obtener es la entropía por sitio $s_{(\theta,c)}$ y viene dada por,

$$\frac{s_{(\theta,c)}}{k_b} = \left[1 - \frac{(k-1)}{k}\theta \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)}{k}\theta \right] - \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k}$$

$$-(1-\theta)\ln(1-\theta) + \frac{\theta}{k}\ln K_{(c,k)} \quad (4.49)$$

y la isoterma de adsorción que viene dada por,

$$y_{(\theta,T)} = C_k K_{(c,k)} e^{\beta(\mu - kU_0)} = \frac{\theta \left[1 - \frac{(k-1)}{k}\theta\right]^{(k-1)}}{(1-\theta)^k} e^{(2\beta\lambda w\theta)} \quad (4.50)$$

4.7.2. Aproximación Cuasi-Química (CQ)

Como ya hicimos en la aproximación de Bragg-Williams, podemos escribir la energía de la fase adsorbida con interacciones laterales w a primeros vecinos como

$$E = w\bar{N}_{11} + kNU_0$$

donde \bar{N}_{11} es el número medio de pares de sitios vecinos ocupados.

A partir de ello podemos escribir la función de partición como,

$$Z_{(N,M,T)} = z^N \sum_{N_{11}} \Omega_{(N,M,\bar{N}_{11})} e^{-\beta(w\bar{N}_{11} + kNU_0)} \quad (4.51)$$

En la ecuación (4.51) z es la función de partición de un sitio y $\Omega_{(N,M,\bar{N}_{11})}$ es el número de maneras de disponer N moléculas adsorbidas en una red de M sitios con \bar{N}_{11} pares de sitios vecinos ocupados.

En la aproximación Cuasi-Química en lugar de considerar los sitios como independientes unos de otros, se considera que los *pares* de sitios son independientes. A partir de esto se intenta calcular el número de configuraciones del sistema. Para cada par de sitios podemos tener cuatro configuraciones diferentes: *lleno-lleno*, *lleno-vacío*, *vacío-lleno* y *vacío-vacío*. Si a un sitio lleno le asignamos el valor “1” y a uno vacío “0”, a estas configuraciones las denominaremos (1,1), (1,0), (0,1) y (0,0) respectivamente. Es importante en lo que sigue encontrar una relación entre el número de pares de sitios con cada configuración particular, es decir, necesitamos una relación entre N_{11} , N_{10} ,

N_{01} y N_{00} (N_{11} representa el número de pares de sitios de primeros vecinos llenos, y se deduce de aquí el significado del resto de los N_{ij}). Operando se puede llegar a las siguientes relaciones,

$$2N_{11} + N_{01} + 2N(k-1) = ckN \quad (4.52)$$

$$2N_{00} + N_{01} = c(M - kN) \quad (4.53)$$

donde c es la conectividad de la red.

Operando ahora con estas relaciones en la ecuación (4.51) y definiendo $\lambda = (c - 2)k + 2$, podemos obtener la función de partición $Z_{(M,N,T)}$ expresada como función de N_{01} ,

$$Z_{(M,N,T)} = z^N e^{-\beta N(\frac{\lambda w}{2} + kU_0)} \sum_{N_{01}} \Omega_{(N,M,N_{01})} e^{\beta w \frac{N_{01}}{2}} \quad (4.54)$$

Como ya dijimos, todos los pares de sitios son independientes unos de otros. Tenemos cuatro categorías (11, 01, 10 y 00) y cada par en la red puede asignarse a alguna de ellas. El número de formas de asignar todos los pares de sitios a las 4 categorías diferentes viene dado por,

$$\hat{\Omega}_{(M,N,N_{01})} = \frac{[c\frac{M}{2} - N(k-1)]!}{[(\frac{N_{01}}{2})!]^2 [c\frac{(M-kN)}{2} - \frac{N_{01}}{2}]! [\frac{\lambda N}{2} - \frac{N_{01}}{2}]!}. \quad (4.55)$$

Al tratar a los pares de sitios como entidades independientes, estamos teniendo en cuenta en la ecuación (4.55) configuraciones que son físicamente imposibles como por ejemplo las de la Figura 4.8

De esta manera $\hat{\Omega}_{(M,N,N_{01})}$ cuenta en exceso el número de configuraciones y por lo tanto no podemos igualarlo con la expresión $\Omega_{(M,N,N_{01})}$ en la ecuación (4.54). Buscaremos ahora una constante $C_{(M,N)}$ que nos permita normalizar la expresión (4.55) y relacionarla con $\Omega_{(M,N,N_{01})}$ de la siguiente manera,

$$\Omega_{(N,M,N_{01})} = C_{(M,N)} \hat{\Omega}_{(M,N,N_{01})} \quad (4.56)$$

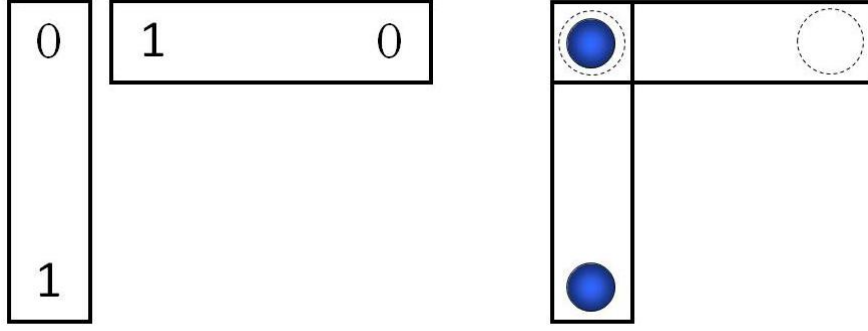


Figura 4.8: Configuraciones físicamente incompatibles

Ahora bien, sabemos que la siguiente relación se cumple,

$$\Omega_{(M,N)} = \sum_{N_{01}} \Omega_{(M,N,N_{01})} \quad (4.57)$$

por lo tanto tenemos que

$$\Omega_{(M,N)} = C_{(M,N)} \sum_{N_{01}} \hat{\Omega}_{(M,N,N_{01})} \quad (4.58)$$

El problema es ahora encontrar una expresión para $\Omega_{(M,N)}$ y $C_{(M,N)}$. Como dijimos anteriormente, en un problema n -dimensional con interacciones a primeros vecinos no disponemos de un cálculo exacto para el factor configuracional $\Omega_{(M,N)}$, el cual depende básicamente de la distribución espacial de los k -meros. Nosotros daremos una expresión aproximada a $\Omega_{(M,N)}$ suponiendo que es igual a la dada por la ecuación (4.37) para el caso de una red n -dimensional sin interacciones laterales presentado en la sección 4.4. Antes de poder calcular $C_{(M,N)}$ debemos encontrar $\sum_{N_{01}} \hat{\Omega}_{(M,N,N_{01})}$, y para hacerlo aproximaremos la sumatoria por su término máximo, $\hat{\Omega}_{(M,N,N_{01}^*)}$. Con el objetivo de encontrar el término máximo de la sumatoria, tomaremos el logaritmo en la expresión (4.55), luego derivamos la expresión obtenida respecto de N_{01} , la igualamos a cero y

resolvemos para N_{01} . Es decir,

$$\frac{\partial \ln \hat{\Omega}_{(M,N,N_{01})}}{\partial N_{01}} = 0$$

luego resolviendo para N_{01} encontraremos el valor N_{01}^* que hace máximo a $\hat{\Omega}_{(M,N,N_{01})}$, obteniendo,

$$N_{01}^* = \lambda N - \frac{\lambda^2 N^2}{cB} \quad (4.59)$$

donde $B = M - 2(k-1)\frac{N}{c}$. Reemplazando ahora la expresión (4.59) en la ecuación (4.55) obtenemos

$$\hat{\Omega}_{(M,N,N_{01}^*)} = \frac{\left(c\frac{B}{2}\right)!}{\left[\left(\frac{\lambda N}{2} - \frac{\lambda^2 N^2}{2cB}\right)!\right]^2 \left(c\frac{B}{2} - \lambda N + \frac{\lambda^2 N^2}{2cB}\right)! \left(\frac{\lambda^2 N^2}{2cB}\right)!} \quad (4.60)$$

Trabajando un poco en la expresión anterior podemos escribirla de la forma,

$$\hat{\Omega}_{(M,N,N_{01}^*)} = \left[\frac{B!}{\left(B - \frac{\lambda N}{c}\right)! \left(\frac{\lambda N}{c}\right)!} \right]^c \quad (4.61)$$

Ahora estamos en condiciones de escribir una expresión para $C_{(M,N)}$ de la forma,

$$C_{(M,N)} = \frac{\Omega_{(M,N)}}{\hat{\Omega}_{(M,N,N_{01}^*)}} = \Omega_{(M,N)} \left[\frac{\left(B - \frac{\lambda N}{c}\right)! \left(\frac{\lambda N}{c}\right)!}{B!} \right]^c \quad (4.62)$$

Habiendo obtenido una relación para $C_{(M,N)}$ y recordando que $\Omega_{(M,N,N_{01})} = C_{(M,N)} \hat{\Omega}_{(M,N,N_{01})}$ podemos escribir la función de partición como

$$Z_{(M,N,T)} = z^N e^{-\beta N \left(\lambda \frac{w}{2} + kU_0\right)} \sum_{N_{01}} C_{(M,N)} \hat{\Omega}_{(M,N,N_{01})} e^{\left(\beta w \frac{N_{01}}{2}\right)} \quad (4.63)$$

Aquí nuevamente nos encontramos con una sumatoria sobre N_{01} , la cual podemos calcularla aplicando el método del término máximo utilizado anteriormente. Es decir, vamos a reemplazar la sumatoria del segundo miembro de la ecuación (4.63) por $C_{(M,N)} \hat{\Omega}_{(M,N,N_{01}^{**})} \exp \left[\frac{\beta w N_{01}^{**}}{2} \right]$, donde N_{01}^{**} es el valor que produce el término máximo

de la sumatoria. Para encontrar N_{01}^{**} debemos proceder de la misma manera que en el cálculo de N_{01}^* , es decir, tenemos que derivar la expresión dentro de la sumatoria respecto de N_{01} , igualarla a 0 y resolver para N_{01} . El valor así obtenido será N_{01}^{**} y su expresión es,

$$\frac{N_{01}^{**}}{cB} = \frac{1 - \sqrt{1 - 4A(1 - \lambda N)(\frac{\lambda N}{cB})}}{2A} \quad (4.64)$$

donde $A = 1 - e^{-\beta w}$.

Ahora podemos finalmente obtener la función de partición de nuestro sistema como,

$$Z_{(M,N,T)} = z^N e^{-\beta N(\lambda \frac{w}{2} + kU_0)} \Omega_{(M,N)} \left[\frac{(B - \frac{\lambda N}{c})! (\frac{\lambda N}{c})!}{B!} \right]^c \hat{\Omega}_{(M,N,N_{01}^{**})} e^{\left(\frac{\beta w N_{01}^{**}}{2}\right)} \quad (4.65)$$

A continuación necesitamos una expresión para $\Omega_{(M,N)}$. Inspeccionando el trabajo de Ramirez Pastor et.al [57] podemos encontrar dicha expresión, que extendida a dos dimensiones resulta,

$$\Omega_{(M,N)} = K_{(k,c)}^N \frac{(B - \frac{\lambda N}{c} + N)!}{N! (B - \frac{\lambda N}{c})!} \quad (4.66)$$

El factor $K_{(k,c)}$ está relacionado con la tortuosidad de los k -meros. En nuestro caso todos los k -meros son lineales y el valor correspondiente de $K_{(k,c)}$ es $\frac{c}{2}$.

Ahora sí estamos en condiciones de encontrar las funciones termodinámicas de interés en función del cubrimiento $\theta = \frac{kN}{M}$ y de la temperatura T , siendo la energía libre de Helmholtz por sitio $f_{(M,N,T)}$,

$$\begin{aligned} \beta f_{(\theta,T)} = & -\frac{\theta}{k} z K_{(c,k)} + \beta w \left(\frac{\lambda \theta}{2k} - \alpha \right) \\ & - \left[\frac{c}{2} - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \right] \ln \left\{ \frac{\left[1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \right]^{\frac{2}{c}} (1 - \theta)^{\frac{2(c-1)}{c}} \left[\frac{c}{2} - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \right]}{\left[1 - \frac{2}{c} \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \right]^2 \left[\frac{c}{2} (1 - \theta) - \alpha \right]} \right\} \\ & - \frac{\theta}{k} \ln \left\{ \frac{\left(\frac{\lambda \theta}{ck} \right) \left[\frac{c}{2} (1 - \theta) - \alpha \right]^{\lambda/2}}{\frac{\theta}{k} \left[1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \right]^{\left(\frac{\lambda-c}{c} \right)} \left[\frac{\lambda \theta}{2k} - \alpha \right]} \right\} - 2\alpha \ln \left\{ \frac{\left[\frac{c}{2} (1 - \theta) - \alpha \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\lambda \theta}{2k} - \alpha \right]^{\frac{1}{2}}}{\alpha} \right\} \quad (4.67) \end{aligned}$$

donde,

$$\alpha = \frac{N_{01}^{**}}{2M} = \frac{c\lambda}{2k} \left[\frac{\theta(1-\theta)}{\frac{c}{2} - \left(\frac{k-1}{k}\right)\theta + b} \right] \quad (4.68)$$

y

$$b = \left\{ \left[\frac{c}{2} - \left(\frac{k-1}{k}\right)\theta \right]^2 - \frac{\lambda c}{k} A\theta(1-\theta) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.69)$$

Hemos obtenido así una expresión aproximada para la energía libre de Helmholtz por sitio en función de θ y T . La aproximación desarrollada aquí mejora notablemente las predicciones realizadas por la aproximación de campo medio.

Capítulo 5

Simulación de Monte Carlo

5.1. Introducción

La simulación o el método de Monte Carlo [40] es una técnica computacional que permite obtener resultados numéricos sobre el comportamiento de cualquier sistema sobre el cual sea imposible o extremadamente difícil realizar experimentos. El método se basa en la simulación de estos sistemas a partir de la generación aleatoria de un gran número de diferentes configuraciones (o estados) del sistema bajo estudio para obtener resultados numéricos a partir de la probabilidad de ocurrencia de estos estados. La idea esencial es tratar problemas, que en principio son deterministas, llevándolos al campo de la aleatoriedad y la mecánica estadística. El método tiene sus orígenes en el año 1940 en el marco del proyecto Manhattan y su nombre se debe a que sus creadores debían mantenerlo en secreto dándole un nombre en clave; a uno de ellos se le ocurrió llamarlo Monte Carlo, haciendo referencia al casino de Monte Carlo en Mónaco donde su tío apostaba con frecuencia. Este método es de gran utilidad en problemas donde el sistema presenta un número muy grande de grados de libertad, como fluidos, materiales desordenados o estructuras celulares. Es probablemente, junto con el algoritmo de Metropolis [58], el método más utilizado en mecánica estadística y su popularidad deriva de la gran cantidad de resultados exitosos obtenidos en esta área. En un ex-

perimento tradicional en el laboratorio, durante el tiempo que transcurre mientras se realiza la medición de algún observable (Temperatura, Presión, Magnetización, Conductividad, etc.) el sistema, debido a fluctuaciones térmicas aleatorias, visita varios estados distintos. Como consecuencia, el resultado de una medida experimental es en realidad un promedio temporal del observable medido. En una simulación de Monte Carlo, se intenta reproducir estas fluctuaciones generando aleatoriamente diferentes estados cuya distribución reproduzca la distribución de estados del sistema real. Luego, los valores medios de los observables de interés son calculados realizando un promedio pesado sobre todos los estados visitados por el sistema; este hecho está soportado en la hipótesis ergódica, la cual dicta que el promedio temporal de un observable durante el tiempo de medición es equivalente al promedio estadístico del mismo observable sobre los diferentes estados accesibles al sistema. En estudios de la ciencia de superficies tales como adsorción, percolación, modelos de gas de red, etc., el método de Monte Carlo es utilizado casi de manera exclusiva para calcular los promedios temporales de las distintas cantidades de interés en estos problemas. En este capítulo presentamos una revisión de éste método de simulación y algunos de sus diferentes algoritmos y aplicaciones.

5.2. Estimador

Existen muchos sistemas y fenómenos físicos para los cuales una resolución analítica exacta es imposible de realizar. Por ejemplo, consideremos un gas encerrado en un volumen V . La cantidad de moléculas encerradas en el volumen V es tan elevada, que sólo podremos encarar el problema a partir de formulaciones probabilísticas, trabajando con los promedios de las cantidades físicas de interés. Es decir, en este tipo de sistemas nos interesa obtener el valor medio de un observable " A " $\langle A \rangle$, como por ejemplo la energía interna de un gas de partículas o el cubrimiento en un proceso de adsorción. Como ya dijimos anteriormente la simulación de Monte Carlo tiene como uno de sus objetivos, justamente el cálculo de estos valores medios $\langle A \rangle$. La mecánica estadística

nos dice que para realizar el cálculo del valor medio o valor de expectación $\langle A \rangle$ de un observable A en la asamblea canónica, debemos realizar la suma sobre todos los estados posibles, del observable de interés, pesado por el factor de Boltzman,

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_n A_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \quad (5.1)$$

En la expresión (5.1), E_n es la energía correspondiente al estado n y A_n es el valor de A cuando el sistema se encuentra en el estado n . Las sumas deben realizarse sobre todos los estados accesibles del sistema. Cuando los sistemas poseen un gran número de estados, las sumatorias en (5.1) son extremadamente difíciles de realizar, por lo tanto al calcular los valores de expectación de esta manera, nos vemos restringidos a trabajar sólo con sistemas pequeños. Las técnicas de Monte Carlo nos permiten salvar esta restricción aunque necesariamente a cambio de tiempo de cálculo. Estas técnicas nos permiten elegir un subconjunto de estados $\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ cada uno con una distribución de probabilidad ρ_n y calcular lo que se denomina un *estimador* $\langle A \rangle_M$ que se aproxime lo mejor posible al promedio sobre todas las configuraciones $\langle A \rangle$. El *estimador* está dado por la siguiente expresión,

$$\langle A \rangle_M = \frac{\sum_{i=0}^M A_{n_i} \rho_{n_i}^{-1} e^{-\beta E_{n_i}}}{\sum_{i=0}^M \rho_{n_i}^{-1} e^{-\beta E_{n_i}}} \quad (5.2)$$

Es evidente que mientras $M \rightarrow \infty$, $\langle A \rangle_M \rightarrow \langle A \rangle$, es decir mientras entren en consideración más estados, la estimación de $\langle A \rangle$ se vuelve más exacta. Ahora debemos pensar cómo elegir los M estados del subconjunto para que la estimación sea lo más satisfactoria posible. Esto nos lleva a considerar la distribución de probabilidad ρ_n y a preguntarnos qué valores debería tomar. La elección más simple es tomar todos los estados con igual probabilidad, es decir, tomar ρ_n uniforme. Con esta elección la ecuación (5.2) toma la siguiente forma,

$$\langle A \rangle_M = \frac{\sum_{i=0}^M A_{n_i} e^{-\beta E_{n_i}}}{\sum_{i=0}^M e^{-\beta E_{n_i}}} \quad (5.3)$$

Con la elección que hicimos sobre la distribución de probabilidad, hemos arribado a una expresión para el *estimador* que muestrea una fracción mas bien pequeña del número de estados total del sistema y además supone con igual probabilidad de ocurrencia estados muy visitados en la realidad y estados que son muy poco frecuentes. La expresión (5.3) funciona bien sólo a altas temperaturas (porque el espacio se hace equiprobable), ya que en ese régimen el factor de Boltzman toma valores cercanos a uno y (5.3) se convierte en un simple promedio.

A bajas temperaturas la energía térmica no es lo suficientemente elevada como para que el sistema permanezca en un estado excitado alto, por lo tanto en estas condiciones el sistema permanece la mayor parte del tiempo en los estados de menor energía. Por lo tanto a bajas temperaturas, las sumatorias de la ecuación (5.1) están dominadas por un número pequeño de estados, y los estados más energéticos contribuyen con términos despreciables.

La esencia del método de Monte Carlo se basa en tratar de encontrar los estados que contribuyen apreciablemente a las sumatorias en (5.1), y extraer de ellos el subconjunto de los M estados utilizados para el cálculo del *estimador*. Procediendo de esta manera podríamos obtener una buena estimación de $\langle A \rangle$. El método para seleccionar los estados más representativos del sistema se denomina *muestreo de importancia*.

5.3. Muestreo de Importancia

Un sistema macroscópico, como por ejemplo un gas encerrado en un volumen V , puede contener un número de moléculas del orden de 10^{23} . Cuando cada una de las moléculas interacciona con el resto, un número muy grande de estados son accesibles a ella y por lo tanto el número de estados en los que se puede encontrar el sistema completo es de proporciones astronómicas. Al tener una cantidad tan grande de estados accesibles, al sistema le tomará un tiempo infinitamente grande recorrer todos y cada uno de ellos. Cuando realizamos una medición en el laboratorio, por ejemplo, un sistema

real sólo visita una porción pequeña de estos estados durante el tiempo de medición. Es decir, el sistema no visita con igual probabilidad todos los estado accesibles, sino de acuerdo a la distribución de Boltzman.

En nuestro método computacional debemos tener en cuenta estas propiedades, y podremos calcular valores medios tomando una muestra representativa de estados particulares. Entonces tendremos que escoger el subconjunto de estados de manera que la probabilidad de que alguno de ellos aparezca, sea proporcional al factor de Boltzman. Por lo tanto tomaremos M estados y asumiremos que la probabilidad de cada uno de ellos de ser encontrado ya no es la misma para todos los estados, sino que es,

$$\rho_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_{i=0}^M e^{-\beta E_{n_i}}} \quad (5.4)$$

De esta manera el estimador $\langle A \rangle_M$ representado por la ecuación (5.2) nos queda expresado como

$$\langle A \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{i=0}^M A_{n_i} \quad (5.5)$$

Este procedimiento para estimar $\langle A \rangle$ es mucho más eficiente que el dado por la ecuación (5.3) y la estimación es mucho más exacta. Este método funciona especialmente bien a bajas temperaturas, donde el número de estados en los que el sistema pasa la mayor parte del tiempo es pequeño, ya que son éstos mismos estados los que debemos considerar y el peso relativo con que los consideramos se relaciona con la cantidad de tiempo que el sistema pasa en cada uno de ellos.

El problema ahora es saber cómo debemos tomar los estados para que cada uno tenga la correcta probabilidad de Boltzman. El problema se resuelve mediante *las cadenas de Markov*.

5.4. Cadenas de Markov

Como ya mencionamos anteriormente, un paso fundamental en la simulación de Monte Carlo es encontrar un subconjunto de estados que sean representativos del sistema. Es decir, debemos generar apropiadamente un conjunto aleatorio de estados que sea consistente con la distribución de probabilidad de Boltzman, entonces debemos desarrollar un mecanismo para seleccionar correctamente estos estados.

Consideremos un proceso estocástico en el que un sistema pasa por una sucesión de estados X_i ; $X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow X_3 \rightarrow \dots \rightarrow X_n \rightarrow X_{n+1} \rightarrow \dots$. La probabilidad evoluciona en el tiempo de acuerdo a,

$$\sum_{\{X_i\}} P(X_i, t) = 1 \quad (5.6)$$

Un proceso de este tipo es una *cadena de Markov*, si es una sucesión de estados en donde cada uno de ellos depende únicamente del estado anterior, y es independiente de todos los otros estados. Podemos representar esta característica del proceso a través de la probabilidad condicional,

$$P(X_1, X_2, \dots, X_n, X_{n+1}) = P(X_1)P(X_2|X_1)\dots P(X_n|X_{n-1})$$

La generación de un estado se realiza entonces de manera aleatoria, es decir, si partimos de un estado X_s existe cierta probabilidad de generar el estado X_k lo que nos garantiza que partiendo de un estado particular no siempre generaremos el mismo estado subsiguiente. La expresión $P(X_k|X_s)$ representa la probabilidad condicional de que una vez que estemos en el estado “ s ” lleguemos al estado “ k ”. En mecánica estadística denominamos a $P(X_k|X_s)$, *probabilidad de transición* del estado “ s ” al estado “ k ” y la escribimos como,

$$P(X_s \rightarrow X_k) = w_{sk}$$

y debe cumplir con la propiedad,

$$\sum_i P(X_s \rightarrow X_i) = 1$$

Es decir que siempre debe generarse algún estado X_i cuando el sistema está en el estado X_s . La probabilidad de transición en un proceso de Markov deberá depender sólo de las propiedades del estado inicial y final, y no de otro estado anterior.

En una simulación de Monte Carlo, por lo tanto, partiendo de un estado X_s utilizamos el proceso de Markov para generar otro estado X_k y a partir de éste producir un nuevo estado, generando así una cadena de estados. Necesitamos que el proceso cumpla una serie de condiciones para que luego de un tiempo considerable, se genere una sucesión de estados con las probabilidades de la distribución de Boltzman.

Una condición que se debe satisfacer es la *accesibilidad*. La mecánica estadística nos dice que si partimos de un estado X_s , luego de un tiempo podemos llegar a un estado X_k mediante una sucesión de pasos intermedios y que la probabilidad de hacerlo debe ser por lo tanto distinta de cero. Es decir, se entiende por accesibilidad a que la probabilidad de alcanzar un estado X_k partiendo de un estado X_s en un número finito de pasos sea distinto de cero,

$$w_{s1}w_{12}w_{23}...w_{nk} \neq 0 \quad (5.7)$$

La otra condición que debemos cumplir es la que garantiza la posibilidad de que luego de un tiempo grande podamos alcanzar una distribución de probabilidad que sea constante en el tiempo. Esta condición se denomina *balance detallado*, e impone que la probabilidad de observar una dada transición debe ser igual a la probabilidad de observar la transición en sentido opuesto, es decir

$$\rho_i P(X_i \rightarrow X_s) = \rho_s P(X_s \rightarrow X_i) \quad (5.8)$$

$$\rho_i w_{is} = \rho_s w_{si} \quad (5.9)$$

Si estas dos condiciones son satisfechas, se puede demostrar que, cuando el tiempo tiene a infinito, la distribución de probabilidades de los estados del sistema tiende a una distribución constante en el tiempo, es decir

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(X_i, t) = \rho_i \quad (5.10)$$

Puede observarse a partir de esta propiedad, la importancia de las dos condiciones impuestas anteriormente ya que (5.10) nos garantiza la posibilidad de alcanzar eventualmente un estado de equilibrio termodinámico. Dado que lo que deseamos es que la distribución de probabilidad de los estados en el equilibrio sea la distribución de Boltzman, tenemos según (5.8) o (5.9)

$$\frac{P(X_i \rightarrow X_s)}{P(X_s \rightarrow X_i)} = \frac{w_{is}}{w_{si}} = \frac{\rho_s}{\rho_i} = e^{-\beta(E_{X_s} - E_{X_i})} \quad (5.11)$$

donde $\beta = \frac{1}{k_b T}$.

Si logramos satisfacer estas condiciones, el equilibrio quedará representado por la distribución de Boltzman.

5.5. Algoritmo de Metrópolis

Cuando se presenta una posible transición del sistema desde un estado particular X_i a un estado X_j , es la probabilidad de transición $P(X_i \rightarrow X_j)$ o w_{ij} la que gobierna dicho cambio. Esta probabilidad podemos escribirla como el producto de dos probabilidades que denominaremos *probabilidad de ensayo* y *probabilidad de aceptación*. De esta manera tenemos

$$P(X_i \rightarrow X_j) = g(X_i \rightarrow X_j)A(X_i \rightarrow X_j) \quad (5.12)$$

o de la misma forma

$$w_{ij} = v_{ij}a_{ij} \quad (5.13)$$

donde v_{ij} es la probabilidad de *ensayar* una transición del sistema desde el estado i al estado j y a_{ij} es la probabilidad de aceptar tal transición.

El algoritmo de Metrópolis está definido por las condiciones que éste impone sobre las dos probabilidades v_{ij} y a_{ij} . La primera de ellas es que la probabilidad de ensayo debe estar normalizada, es decir que la probabilidad de ensayar un cambio desde un estado i a cualquier estado j debe cumplir,

$$\sum_j v_{ij} = 1 \quad (5.14)$$

Para garantizar que se cumpla la condición de balance detallado, v_{ij} debe satisfacer,

$$v_{ij} = v_{ji} \quad (5.15)$$

Ahora veamos la probabilidad de aceptación a_{ij} y consideremos el caso en que la energía del estado i es mayor que la energía del estado j , es decir, $E_{X_i} > E_{X_j}$. En una transición del estado i al j , la probabilidad de aceptación es entonces mucho mayor que cuando la transición se produce en sentido inverso. El algoritmo de Metrópolis define a a_{ij} (haciendo uso de la probabilidad de Boltzman) de la siguiente manera,

$$a_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } \rho_j \geq \rho_i \\ \frac{\rho_j}{\rho_i} & \text{si } \rho_j < \rho_i \end{cases} \quad (5.16)$$

Haciendo uso de estas condiciones, podemos ahora escribir la probabilidad de transición w_{ij} como

$$w_{ij} = v_{ij} \min \left\{ 1, \frac{\rho_j}{\rho_i} \right\} \quad (5.17)$$

Recordando la ecuación (5.11), podemos escribir,

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = e^{-\beta(E_{X_j} - E_{X_i})} \quad (5.18)$$

Por lo tanto podemos explicar el proceder del algoritmo de la siguiente manera: supongamos que nuestro sistema está en el estado X_i que llamamos *estado presente o inicial*. A continuación seleccionamos un estado X_j que llamaremos *estado final*. Ahora pueden presentarse dos situaciones:

1. Si la energía del estado final es menor o igual que la energía del estado inicial, es decir $E_{X_j} \leq E_{X_i}$, tenemos según (5.18) $\rho_j \geq \rho_i$ y por lo tanto la ecuación (5.16) nos dice que siempre se aceptará tal transición.
2. Si, por el contrario, la energía del estado final es mayor que la del estado inicial, $E_{X_j} > E_{X_i}$, la transición se aceptará con una probabilidad

$$p = \frac{\rho_j}{\rho_i} = e^{-\beta(E_{X_j} - E_{X_i})} \quad (5.19)$$

Para utilizar el algoritmo de Metrópolis tenemos que definir todas las v_{ij} y esto se hace comúnmente de manera que se optimice en gran parte el algoritmo. La única condición impuesta sobre v_{ij} es que $v_{ij} = v_{ji}$, por lo tanto tenemos cierta libertad para elegir cada una de ellas. Por lo general se ajustan ciertos parámetros sobre las v_{ij} para que el muestreo se optimice de manera tal que se acepten alrededor del cincuenta por ciento de los cambios de prueba.

5.6. Parallel Tempering

Parallel Tempering es un método de simulación diseñado para mejorar y optimizar las simulaciones de Monte Carlo de sistemas físicos. Este método fue originalmente introducido en 1986 por Swendsen y Wang [59] aunque la forma más familiar de esta

técnica fue desarrollada por Geyer [60] en 1991. La idea básica detrás de este método es la de simular simultáneamente M réplicas del sistema de interés, cada réplica se simula típicamente en la asamblea canónica (aunque es fácilmente extensible a otras asambleas) y cada réplica se encuentra a diferente temperatura. Los sistemas que se encuentran a altas temperaturas usualmente son capaces de muestrear grandes regiones del espacio de las fases, mientras que los sistemas a bajas temperaturas, aunque pueden realizar un muestreo preciso en una región local del espacio de las fases, pueden quedar atrapados o "frezados" en mínimos de energía local en la escala de tiempo típica de una simulación computacional. El método de Parallel Tempering logra "desbloquear" estos estados de mínima energía y consigue un mejor muestreo del espacio de las fases permitiendo que las distintas replicas a diferentes temperaturas intercambien completamente sus configuraciones. Así, la inclusión de sistemas a altas temperaturas asegura que los sistemas de más bajas temperaturas puedan acceder a un conjunto representativo de regiones del espacio de las fases. Otra de las ventajas de este algoritmo, además de generar datos en un amplio rango de temperaturas, es que se puede lograr un uso eficiente de grandes clusters de CPU donde cada réplica puede ser corrida en paralelo. Aunque originalmente fue desarrollado para paralelizar réplicas a distintas temperaturas, también se puede elegir otro parámetro para generar las distintas réplicas como por ejemplo el potencial químico que es el caso del presente trabajo. También el método se puede extender a paralelizar más de un parámetro, lo que se conoce como multi-dimensional parallel tempering o hyper parallel tempering.

Como se mencionó previamente, en el presente trabajo las simulaciones fueron corridas generando distintas réplicas del sistema de interés cada una a un valor distinto de potencial químico μ . En una simulación típica, tenemos M réplicas del sistema con su correspondiente valor de potencial químico μ_i , donde $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3 < \dots < \mu_M$ y las réplicas no interactúan energéticamente entre sí. Luego de un determinado número de pasos de simulación para cada réplica, un intento de intercambio de configuraciones entre las réplicas i y j es aceptado con probabilidad,

$$p_{ij} = \min \{1, \exp [(N_j - N_i)(\mu_j - \mu_i)]\}$$

donde N_j y N_i representan el número de moléculas en las réplicas i y j respectivamente. Los intercambios son realizados entre sistemas o réplicas adyacentes, es decir, $j = i + 1$ como se muestra esquemáticamente en la Figura 5.1 para un caso particular donde $M = 10$. En la versión original de este algoritmo las diferentes réplicas se encuentran a distintas temperaturas T_i y la probabilidad de intercambio de réplicas viene dada por,

$$p_{ij} = \min \{1, \exp [(\beta_j - \beta_i)(H_j - H_i)]\} \quad (5.20)$$

donde $\beta_i = \frac{1}{k_B T_i}$ y H_i es el hamiltoniano de la réplica i . Parallel Tempering es un método exacto en mecánica estadística en el sentido que satisface la condición de balance detallado.

Otro tema importante es la elección de la cantidad de réplicas del sistema y la temperatura o el potencial químico al que se encontrará cada réplica en una determinada simulación. El objetivo, claro está, es lograr el mejor muestreo posible con el menor esfuerzo computacional. En primer lugar, la temperatura (o potencial químico) más elevada debe ser lo suficientemente alta para garantizar que los estados de menor temperatura no queden "atrapados" en mínimos de energía locales y, en segundo lugar, el número de réplicas debe lo suficientemente grande como para asegurar que se produzcan intercambios entre todas las réplicas adyacentes. Por otro lado, si el sistema bajo estudio experimenta algún tipo de transición de fase dentro de un determinado rango de temperaturas, se debe garantizar que las réplicas de menor y mayor temperatura se encuentren de uno y otro lado de la transición de fase respectivamente para una correcta implementación de este método de simulación. Está claro, a partir de la ecuación (5.20) que para que sea posible el intercambio entre réplicas, los Histogramas de energía (o de densidad en el caso de utilizar el potencial químico) de cada réplica

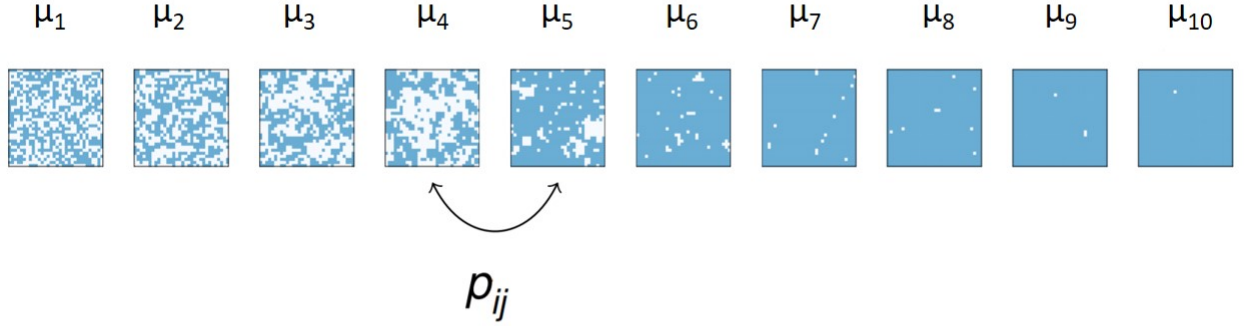


Figura 5.1: Representación esquemática de la dinámica de intercambio de réplicas en Parallel Tempering. El diagrama corresponde a una simulación con $M=10$ donde p_{ij} representa la probabilidad de intercambio de configuraciones entre réplicas.

deben superponerse en alguna región con el de sus réplicas vecinas; ver Figura 5.2

Diferentes sugerencias se han realizado para determinar el número de réplicas y el valor de la temperatura de cada una de ellas, como por ejemplo Sugita et al. y Kofke propusieron que la probabilidad de transición se iguale para todas las réplicas a lo largo de la simulación para lograr que cada una de ellas pase el mismo tiempo de simulación en cada temperatura [61, 62, 63]. Muchos autores han sugerido implementar diferentes métodos iterativos para alcanzar un valor objetivo de la razón de aceptación de intercambios [64, 65]. En este sentido, Rathore et. al [66], extendieron estos enfoques sugiriendo un esquema para la óptima asignación de temperaturas a cada réplica que también está basado en modificar iterativamente las temperaturas del sistema. En este esquema, la temperatura más baja es fijada y las otras temperaturas se obtienen solucionando iterativamente la siguiente ecuación,

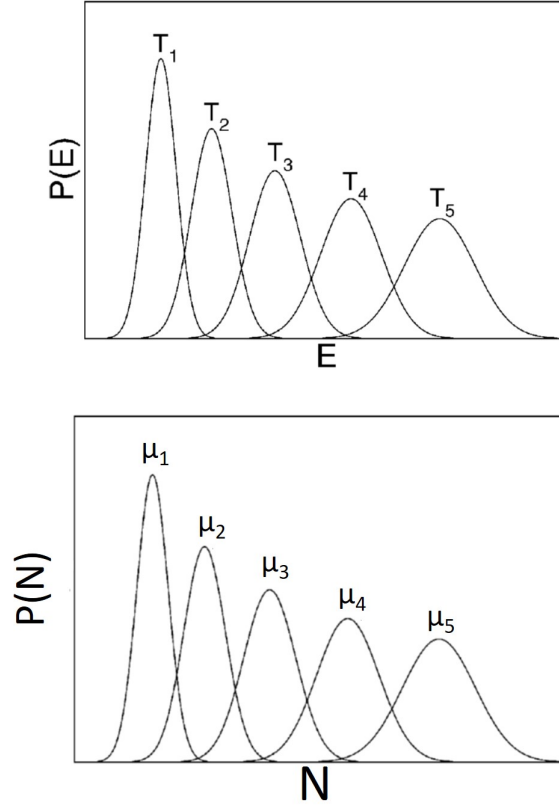


Figura 5.2: Gráfica esquemática de la superposición de histogramas necesaria para que se produzcan los intercambios entre réplicas. Cuando las réplicas se encuentran a distintas temperaturas los histogramas de energía de cada réplica deben traslaparse con el de sus réplicas vecinas, figura superior. Cuando paralelizamos en potencial químico, los histogramas del número de partículas o de densidad deben superponerse en alguna región, gráfica inferior.

$$\frac{\Delta E}{\sigma_m} \big|_{T_j} = \left[\frac{\Delta E}{\sigma} \right]_{target}$$

para cada temperatura, T_j , donde $\sigma_m = [\sigma(T_j) + \sigma(T_i)] / 2$ es la desviación promedio de las energías de los 2 sistemas. Uno puede elegir la razón de aceptación deseada y luego obtener las correspondientes temperaturas. En este trabajo, Rathore et. al [66], también consideraron la razón optima de aceptación en simulaciones de parallel tempering. Para los casos estudiados en su trabajo, determinaron que el mejor rendimiento se logra con una razón de aceptación del 20 % . Es decir, una vez que las temperaturas superior e inferior han sido fijadas y la razón de aceptación es del 20 %, añadir más réplicas

del sistema no incrementa el rendimiento de la simulación. Existen otros métodos en la literatura, como el de Kone & Kofke [67], que mediante un análisis más riguroso obtienen que la razón de aceptación óptima resulta ser de 23 %, un valor llamativamente similar al obtenido empíricamente por Rathore et.al.

5.7. Histogram Reweighting

La técnica de Histogram Reweighting o Repesado de Histogramas, es una herramienta muy valiosa en simulaciones de Monte Carlo ya que nos permite extraer la mayor cantidad de información posible a partir de una sola simulación, aún si esta información no está disponible a priori directamente a partir de dicha simulación. Cerca de transiciones de fase de primer o segundo orden, ciertas cantidades como el calor específico o el cubrimiento superficial en fenómenos de adsorción exhiben picos bien pronunciados o discontinuidades. Por ejemplo, alrededor de una transición *vapor-líquido*, las isothermas de adsorción muestran un característico "salto" brusco de una región poco densa a la región de mayor densidad, ver Figura 5.3

Debido a esto, resulta difícil obtener buenos datos en la región del salto a partir de una simulación directa ya que pequeñas variaciones en el potencial químico dan lugar a grandes fluctuaciones en el valor del cubrimiento superficial. Por otro lado, debido a las fluctuaciones, es necesario tomar muchas muestras para reducir los errores estadísticos, lo que significa un elevado costo computacional. La técnica de Histogram Reweighting provee herramientas para salvar estos obstáculos permitiendo extraer más información que la que arroja cada simulación individual, convirtiéndola en una atractiva técnica para el análisis de resultados.

La idea general detrás de esta técnica permite que, conociendo la densidad de probabilidad en un punto del espacio de las fases, uno pueda calcular la distribución de probabilidad en otro punto de dicho espacio. Las primeras aplicaciones de histogramas se remontan al año 1959 [68], aunque su aplicabilidad era limitada debido a que se

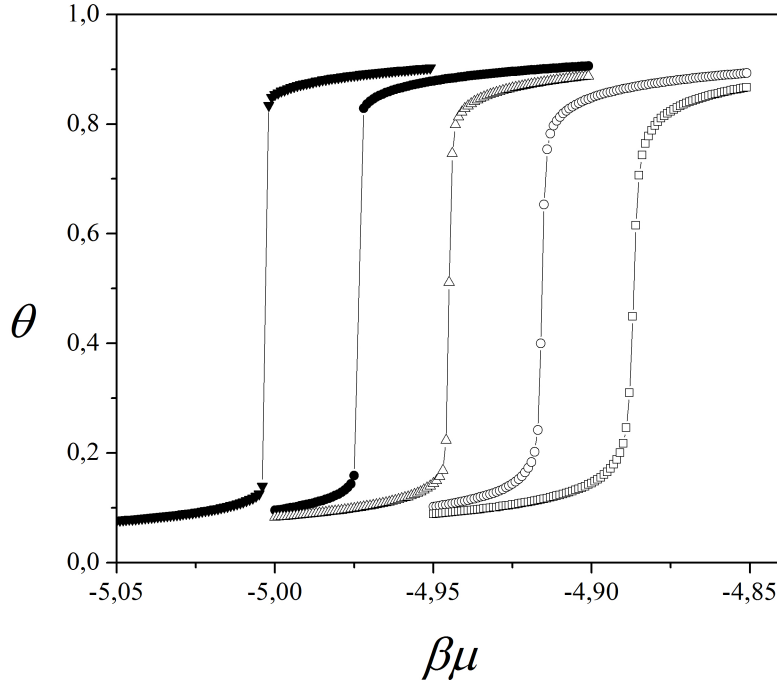


Figura 5.3: Isotermas de adsorción correspondientes a la adsorción de dímeros en superficies bidimensionales. Donde θ representa el cubrimiento superficial o densidad de la red, $\beta = 1/k_b T$ y μ es el potencial químico. Se observa claramente el salto abrupto en la isoterma característico de una transición de fase de condensación.

restringía al uso de histogramas individuales. Mas tarde, Ferrenberg & Swendsen [69, 70, 71] presentaron una idea que consistía en combinar múltiples histogramas, lo que es en la actualidad la base de esta técnica.

5.7.1. Metodología: Single-Histogram

En una simulación en el ensamble gran canónico conducida a la temperatura $T = T_0$ y potencial químico $\mu = \mu_0$, se puede construir un histograma bidimensional de energía y número de moléculas, $H(N, U)_{T_0 \mu_0}$. Si la simulación consiste de J pasos, la probabilidad de observar el sistema con N moléculas y energía U a temperatura T_0 y potencial químico μ_0 , $P(N, U, T_0, \mu_0)$, está relacionada con dicho histograma de la siguiente manera,

$$P(N, U, T_0, \mu_0) = \frac{H(N, U)_{T_0\mu_0}}{J} \quad (5.21)$$

En la asamblea gran canónica la distribución de probabilidad viene dada por:

$$P(N, U, T, \mu) = \frac{\Omega(N, V, U) \exp(-\beta U + N\beta\mu)}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (5.22)$$

donde $\Omega(N, V, U)$ es la función de partición microcanónica o la densidad de estados con número de moléculas N y energía U . Además Ξ es la gran función de partición cuya expresión es la siguiente,

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N \sum_U \Omega(N, V, U) \exp(-\beta U + N\beta\mu) \quad (5.23)$$

Dadas estas ecuaciones, queda claro que la densidad de estados $\Omega(N, V, U)$ es el factor clave. Si conocemos la densidad de estados podemos conocer cualquier otra cantidad. Si combinamos las ecuaciones (5.21) y (5.22) podemos obtener una estimación de Monte Carlo para $\Omega(N, V, U)$, dada por

$$\Omega(N, V, U) = w H(N, U)_{T_0\mu_0} \exp(\beta_0 U - N\beta_0\mu_0) \quad (5.24)$$

donde $w = \Xi(\mu, V, T)/J$ es una constante de proporcionalidad. Como veremos más adelante, w se cancela en sucesivas manipulaciones por lo que su valor exacto no es de importancia. Debido a que $\Omega(N, V, U)$ es independiente de T y μ , podemos reemplazar la expresión obtenida recientemente en la ecuación (5.22). Así la probabilidad de hallar al sistema con N moléculas y energía U a la temperatura T y potencial químico μ puede expresarse como,

$$P(N, U, T, \mu) = \frac{H(N, U)_{T_0\mu_0} \exp[-(\beta - \beta_0)U + N(\beta\mu - \beta_0\mu_0)]}{\sum_N \sum_U H(N, U)_{T_0\mu_0} \exp[-(\beta - \beta_0)U + N(\beta\mu - \beta_0\mu_0)]} \quad (5.25)$$

Esta poderosa relación nos permite obtener la densidad de probabilidad a T y μ

conociendo el histograma $H(N, U)_{T_0\mu_0}$ a una temperatura y potencial químico diferentes T_0 y μ_0 . A partir de ella podemos calcular el valor de expectación de cualquier observable del sistema siguiendo la relación,

$$\langle A \rangle = \sum_N \sum_U A(U) P(N, U, T, \mu) \quad (5.26)$$

Por ejemplo, el cubrimiento superficial promedio o densidad media $\langle \theta \rangle$ a (T, μ) se puede calcular a partir de la siguiente relación,

$$\langle \theta(T, \mu) \rangle = \frac{\sum_N \sum_U \theta H(N, U)_{T_0\mu_0} \exp [-(\beta - \beta_0) U + N(\beta\mu - \beta_0\mu_0)]}{\sum_N \sum_U H(N, U)_{T_0\mu_0} \exp [-(\beta - \beta_0) U + N(\beta\mu - \beta_0\mu_0)]} \quad (5.27)$$

5.7.2. Coexistencia y Diagrama de Fases

El uso de histogramas es fundamental en la determinación de las zonas de coexistencia de fases en la construcción de un diagrama de fases. En el límite termodinámico, distintas fases pueden coexistir si se satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$T^\alpha = T^\beta$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (5.28)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad i = 1, \dots, m$$

donde T es la temperatura, P la presión, μ_i es el potencial químico del componente i , m es el número de componentes y los índices α y β denotan las dos fases que coexisten en equilibrio. En las simulaciones computacionales trabajamos con sistemas de tamaño finito donde estas relaciones se traducen en relaciones bien definidas para las funciones de distribución de probabilidad. En una simulación de un solo componente en

el conjunto gran canónico, la función de distribución de probabilidad correspondiente a hallar al sistema con N partículas a μ , V , T , es decir,

$$P(N) = \frac{\sum_U \Omega(N, V, U) \exp(-\beta U + N\beta\mu)}{\sum_N \sum_U \Omega(N, V, U) \exp(-\beta U + N\beta\mu)} \quad (5.29)$$

presenta dos picos en las cercanías de un punto de coexistencia (Figura 5.4). Según la aproximación de los *dos-estados* [72], el criterio para la coexistencia de fases dado por la ecuación (5.28) es equivalente a requerir que las áreas bajo los dos picos del histograma sean iguales. Para encontrar la ubicación precisa de un punto de coexistencia en un diagrama de fase, podemos aplicar la ecuación (5.25) para calcular un nuevo histograma a un potencial químico ligeramente diferente hasta lograr que las áreas bajo los dos picos sean iguales. Es decir, podemos "sintonizar" el potencial químico para cualquier temperatura hasta encontrar el punto de coexistencia. Una vez que las áreas bajo los dos picos son iguales, las densidades de las dos fases que coexisten corresponden a las densidades medias bajo estos dos picos.

5.7.3. Método de Múltiples Histogramas

Como su nombre lo sugiere, el método de múltiples histogramas se basa en combinar datos de diferentes simulaciones para obtener información sobre una gran porción del espacio termodinámico.

Para combinar los datos de diferentes simulaciones, este método se basa en el hecho de que la función de partición micro-canónica $\Omega(N, V, U)$ es independiente de la temperatura y el potencial químico. De esta manera, diferentes cálculos de $\Omega(N, V, U)$ provenientes de la ecuación (5.24) a partir de distintas simulaciones deberían coincidir dentro del error estadístico. Si los histogramas de diferentes corridas se superponen lo suficiente, es posible encontrar un conjunto de constantes $\{w\}$ tal que este requerimiento se cumpla. Entonces, para obtener un cálculo óptimo de $\Omega(N, V, U)$ tomamos un promedio pesado de los diferentes Ω 's obtenidos en las distintas simulaciones.

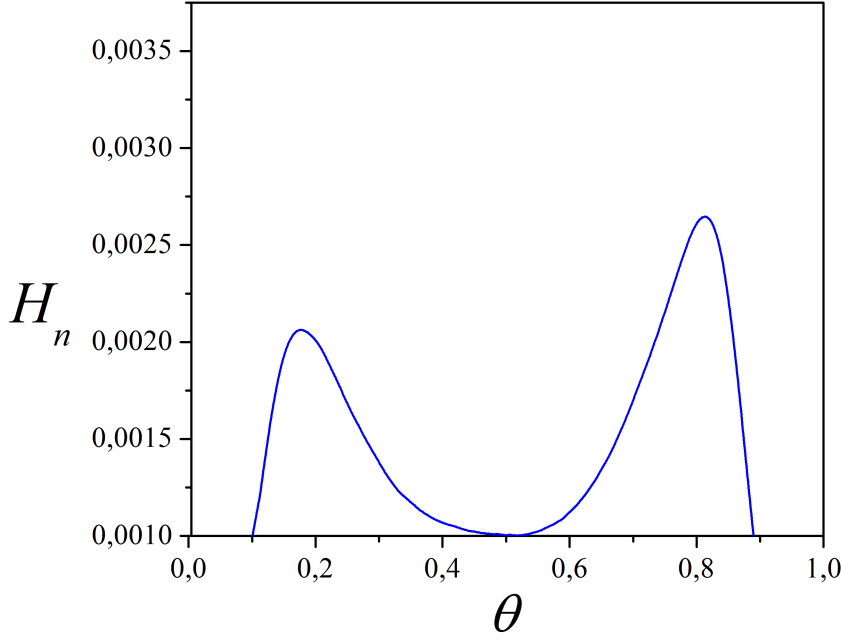


Figura 5.4: Histograma de cubrimiento o densidad superficial para un sistema de dímeros adsorbidos en una red cuadrada a $T = 0,719$ y $\mu = -4,26$.

Para determinar estas constantes de proporcionalidad y los factores de peso, Ferrenberg & Swendsen [70, 71] diseñaron un método auto-consistente donde la expresión final para la distribución de probabilidad viene dada por,

$$P(N, U; \mu, \beta) = \frac{\sum_{n=1}^R H_n(N, U) \exp(-\beta U + N\beta\mu)}{\sum_{n=1}^R J_n \exp(-\beta U + N\beta\mu - C_n)} \quad (5.30)$$

donde K_m es el número total de pasos de la simulación m y R es el número total de simulaciones. Las constantes C_m se determinan de manera auto-consistente iterando la siguiente expresión,

$$\exp(C_m) = \sum_N \sum_U P(N, U; \mu_m, \beta_m) \quad (5.31)$$

Capítulo 6

Método del Máximo del Cumulante para la determinación del punto crítico en sistemas condensación-evaporación.

El estudio de la termodinámica de sistemas de adsorción de dímeros (moléculas lineales compuestas por dos unidades iguales) ha sido de gran interés para el campo de la ciencia de superficies y la mecánica estadística. El caso de dímeros con interacciones repulsivas ha sido ampliamente estudiado como se describió en el capítulo 2, donde se pueden encontrar estudios teóricos [23, 24, 25], pasando por matriz de transferencia [26] y por supuesto varios estudios relevantes a partir de simulaciones de Monte Carlo y modelos de gas de red [22, 20, 27, 28, 21]. En lo que se refiere al estudio de la adsorción de dímeros en presencia de interacciones laterales *atractivas*, los antecedentes no son tan extensos y existen en la actualidad relativamente pocos trabajos presentados al respecto. En este sentido, Ramirez-Pastor et.al [22] obtuvieron mediante simulaciones de Monte Carlo, el diagrama de fases para dímeros homonucleares atractivos adsorbidos sobre redes cuadradas. En este trabajo encontraron que para temperaturas por

debajo de cierto valor crítico, el sistema experimenta una transición de fase de primer orden que se manifiesta como una clara discontinuidad en las isothermas de adsorción. Para obtener la temperatura crítica, los autores midieron el valor máximo del calor específico, calculado en el conjunto canónico para cada cubrimiento superficial θ en el rango $[0, 1]$ y realizaron una extrapolación para tamaño infinito. El diagrama de fases reportado es similar al del caso de adsorción de monómeros (o equivalentemente, a un ferromagneto de Ising) con la diferencia de que la temperatura crítica se ve modificada a un valor aproximadamente 1,2 veces más alto. Los valores para el punto crítico reportado en aquel trabajo son: $T_c = 0,689$ y $\theta = 0,5$. Como ya mencionamos, dicho diagrama de fases fue obtenido mediante una extrapolación de $T_c(L)$ hacia el límite termodinámico, donde $T_c(L)$ es la temperatura correspondiente al máximo valor del calor específico para una red cuadrada de tamaño $L \times L$. Los cálculos fueron llevados a cabo en el conjunto canónico, donde el cubrimiento superficial es el parámetro de control. Este procedimiento no permite obtener simultáneamente la temperatura crítica y el cubrimiento crítico, es decir primero hay que fijar el cubrimiento crítico en algún valor conocido para luego encontrar T_c . De hecho, la temperatura crítica calculada en [22] fue obtenida para cubrimiento $\theta = 0,5$, presuponiendo que éste era el cubrimiento crítico. Veremos más adelante que esto no es correcto y que el cubrimiento crítico es ligeramente menor que 0,5. Recientemente, algunos resultados en la literatura [73, 74] han mostrado que fijar la densidad del sistema en modelos del tipo considerado aquí, introduce restricciones que renormalizan los parámetros utilizados para caracterizar las transiciones de fase.

Para remediar esta situación y solucionar estos problemas, hemos desarrollado una metodología que permite obtener de manera simultánea, a partir de simulaciones de Monte Carlo en la asamblea Gran Canónica (donde el potencial químico es el parámetro de control), la temperatura crítica y el cubrimiento crítico de transiciones de primer orden del tipo condensación-evaporación. Este nuevo método está basado en una observación crucial: *el máximo valor de la curva del cumulante de Binder de cuarto*

orden en función del potencial químico (temperatura constante), coincide con el punto de inflexión de la isoterma. Así, podemos calcular el cumulante de Binder en función de la temperatura para sistemas de distintos tamaños con la ayuda de la técnica de histogram reweighting (sección 5.7), y luego a partir del corte de las curvas obtener la temperatura crítica de transición (sección 3.6). Realizamos nuevas simulaciones de Monte Carlo con el potencial químico como parámetro de control para el caso de la adsorción de monómeros ($k = 1$) atractivos con el objetivo de testear la metodología presentada, ya que es conocido que este sistema puede ser resuelto analíticamente de manera exacta [48]. También revisitamos el problema de la adsorción de dímeros con interacciones laterales atractivas en 2D aplicando esta metodología, con el objetivo de mejorar los resultados previos de la literatura [22]. Con respecto a este último punto, recalculamos la temperatura crítica y conseguimos mostrar por primera vez¹ un ligero apartamiento del valor 0,5 para el cubrimiento crítico de transición, lo que resulta en un nuevo diagrama de fases ligeramente asimétrico.

En la sección 6.1 presentamos el modelo de gas de red adoptado para describir el sistema bajo estudio. El esquema de simulación de Monte Carlo empleado, el algoritmo desarrollado y las variables termodinámicas de interés relevadas durante las simulaciones se detallan en las secciones 6.2, 6.3 y 6.4 respectivamente. En la sección 6.5 presentamos la metodología desarrollada junto con los fundamentos y observaciones que llevaron al desarrollo de la misma. Los resultados obtenidos a partir de aplicar dicha metodología al caso de adsorción de monómeros y dímeros atractivos pueden verse en la sección 6.6. Finalmente las conclusiones se presentan en la sección 6.7.

6.1. Modelo

La presente metodología fue desarrollada estudiando un sistema de adsorción-desorción de moléculas lineales y rígidas sobre superficies en 2D. El gas de moléculas se encuentra en contacto con la superficie donde estas moléculas se adsorben y desorben constante-

¹Al mejor conocimiento de los autores no existe ningún reporte previo en la literatura

mente al interactuar con la misma; además cuando se encuentran adsorbidas sobre dicha superficie, cada una de ellas interactúa con sus vecinos más cercanos. En el presente trabajo, abordamos el problema desde el formalismo del conjunto Gran Canónico de la mecánica estadística y el modelo de gas de red. En este esquema, la superficie de adsorción es representada por medio de un arreglo geométrico bidimensional o red regular de sitios adsorptivos. En este trabajo sólo estudiamos el caso de redes de geometría cuadrada donde el tamaño de la red está definido por la longitud de sus lados; así una red de tamaño L consiste de $M = L \times L$ sitios adsorptivos. Para minimizar los efectos de borde y de tamaño finito, todas las redes tienen condiciones de borde periódicas donde el borde superior de la red es vecino del borde inferior y el borde derecho es vecino del borde izquierdo. Por otro lado, las moléculas lineales y rígidas son modeladas mediante un arreglo lineal de unidades estructurales de tamaño k llamados k -meros lineales. Un k -mero de longitud k , consiste de k segmentos idénticos consecutivos separados una distancia igual a la constante de la red y ocupará exactamente k sitios consecutivos una vez adsorbido en la misma. Cada k -mero puede adsorberse horizontal o verticalmente y cada sitio de la red puede albergar un sólo segmento de un k -mero; además cada k -mero puede interactuar con sus primeros vecinos con energía w a través de cada uno de sus segmentos estructurales. Estas ideas se representan gráficamente en la Figura 6.1 para el caso de adsorción de k -meros de tamaño 2 o dímeros.

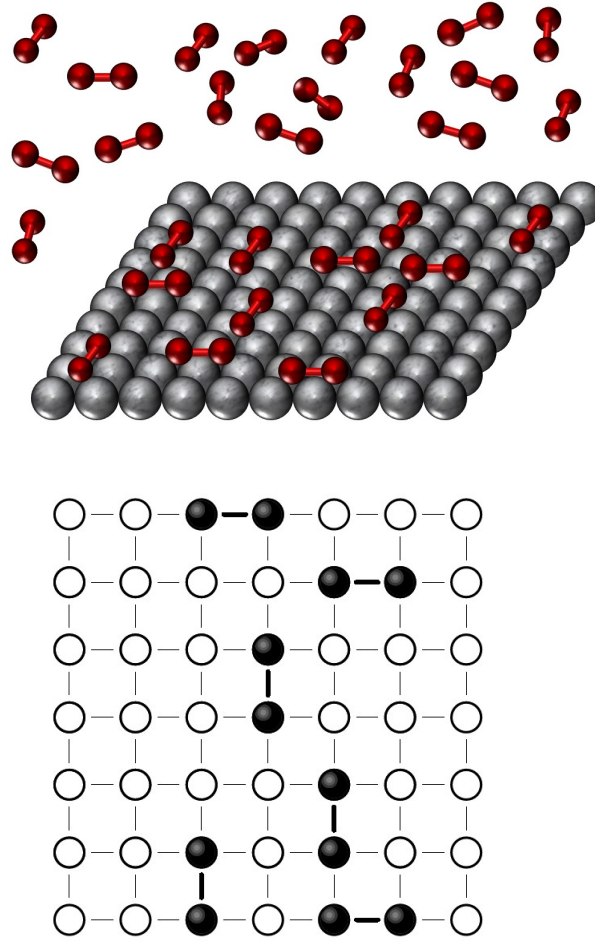


Figura 6.1: La superficie adsortiva en contacto con un gas de moléculas lineales y rígidas (superior) es representada por una red regular de sitios adsortivos y las moléculas son representadas por k -meros lineales donde un k -mero de tamaño k ocupará k sitios consecutivos en la red. La figura inferior corresponde la representación esquemática a de adsorción k -meros de tamaño 2 o dímeros.

Como cada sitio puede albergar sólo un segmento de un k -mero, estamos en el régimen de monocapa y por lo tanto, cada sitio de la red puede estar en uno de dos estados: vacío u ocupado. Para caracterizar este estado de ocupación de cada sitio, definimos las variables c_i de tal manera que cuando el sitio i está vacío $c_i = 0$ y cuando está ocupado $c_i = 1$. De esta manera podemos escribir el Hamiltoniano del sistema como:

$$H = w \sum_{\langle i,j \rangle} c_i c_j - N(k-1)w + \epsilon_0 \sum_i c_i \quad (6.1)$$

donde w es la energía de interacción a primeros vecinos, en el presente trabajo considerada atractiva (negativa) y $\langle i, j \rangle$ representa todos los pares de sitios primeros vecinos. La sumatoria del primer término $\sum_{\langle i,j \rangle} c_i c_j$ sobrestima el numero de pares por $N(k-1)$ al contar los enlaces internos de cada k -mero, por lo tanto el término del medio, $N(k-1)w$ descuenta la energía contada en exceso. Por otro lado, ϵ_0 representa la energía de adsorción de cada sitio, pero dado que todas las superficies consideradas en este trabajo son homogéneas, podemos prescindir de este término ya que no desempeña ningún rol crucial. De esta manera el Hamiltoniano reducido queda como:

$$H = w \sum_{\langle i,j \rangle} c_i c_j - N(k-1)w \quad (6.2)$$

A esta altura vale la pena aclarar que w está expresado en unidades de $k_B T$ donde k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura.

6.2. Simulación de Monte Carlo

Como ha sido mencionado previamente, el problema es estudiado por medio de simulaciones de Monte Carlo (MC) en el conjunto Gran Canónico utilizando un algoritmo típico de adsorción-desorción que hemos adaptado al esquema de Parallel Tempering (Sección 5.6). El algoritmo de Parallel Tempering le permite al sistema llegar al equilibrio en un tiempo considerablemente menor que en el caso de simulaciones de Monte Carlo secuenciales más tradicionales. Dado que en el conjunto Gran Canónico los parámetros de la simulación son el potencial químico μ y la temperatura T ; aplicamos el algoritmo de Parallel Tempering al potencial químico μ , manteniendo fija la temperatura T obteniendo en cada simulación una isoterma completa. De esta manera, en una dada simulación se genera una colección de N_{rep} réplicas del sistema donde cada una

tiene un valor distinto de potencial químico entre μ_0 y μ_f , donde N_{rep} , μ_0 y μ_f son parámetros a fijar en una dada simulación. Por otro lado, la mecánica estadística nos dice que, en el conjunto Gran Canónico, la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado X_n es:

$$P(X_n) = \frac{e^{-\beta(H(X_n) - \mu \sum_{\langle i,j \rangle} c_{ij})}}{\Xi} \quad (6.3)$$

Donde $H(X_n)$ es el Hamiltoniano del sistema como muestra la ecuación (6.1) y Ξ es la gran función de partición.

El algoritmo primero selecciona al azar una de las N_{rep} réplicas del sistema y luego elige, otra vez azarosamente, una k -upla lineal e intenta cambiar su estado de ocupación. Una k -upla lineal se define como una sucesión de k sitios consecutivos de la red; las k -uplas pueden ser horizontales o verticales (ver Figura 6.2). El esquema de Metropolis nos dice que la probabilidad de pasar del estado i del sistema al estado j viene dada por,

$$w(X_i \rightarrow X_j) = \min \left\{ 1, \frac{P(X_j)}{P(X_i)} \right\}, \quad (6.4)$$

es decir, al intentar cambiar la configuración del sistema, el nuevo estado se aceptará con probabilidad 1 si este nuevo estado es más probable que el anterior y con probabilidad $\frac{P(X_j)}{P(X_i)}$ en caso contrario. De esta manera, si la k -upla seleccionada se encuentra vacía se intenta adsorber un k -mero con probabilidad,

$$P_{ads} = \min \{1, \exp[-\beta(\Delta H - \mu)]\} \quad (6.5)$$

y si, por el contrario, la k -upla elegida está ocupada o llena se intenta desorber el k -mero con probabilidad:

$$P_{des} = \min \{1, \exp[-\beta(\Delta H + \mu)]\} \quad (6.6)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y $\Delta H = H(X_j) - H(X_i)$ es la diferencia entre los Hamiltonianos del estado final y el estado inicial.

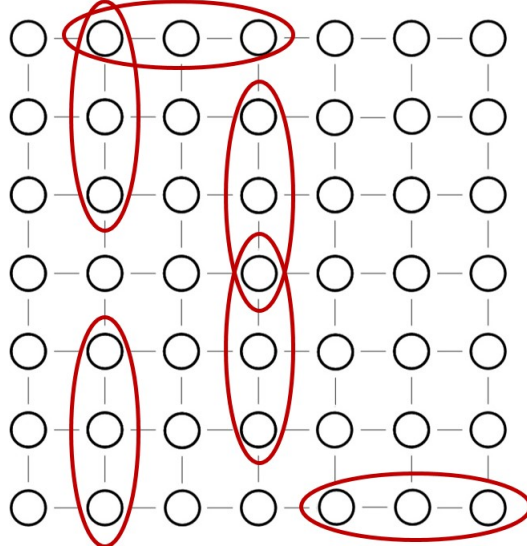


Figura 6.2: Representación esquemática de k -uplas en una red cuadrada para el caso de adsorción de trímeros ($k=3$). Cualquier conjunto de tres sitios consecutivos se define como una k -upla lineal de tamaño 3. El algoritmo selecciona al azar estas k -uplas e intenta cambiar su estado de ocupación.

Luego de $M = L \times L$ intentos de cambiar el estado de ocupación de las diferentes k -uplas, se realiza un intento de intercambio de réplicas del sistema. Como mencionamos en la sección 5.6 siempre intercambiamos réplicas vecinas, y al intercambiar réplicas lo que hacemos en realidad es intercambiar sus configuraciones. Dicho intercambio será aceptado con probabilidad igual a,

$$P_{rep} = \min \{1, \exp [(-\Delta N \Delta \mu)]\} \quad (6.7)$$

donde ΔN es la diferencia en el número de moléculas y $\Delta \mu$ es la diferencia en potencial químico entre las dos réplicas a intercambiar.

6.3. Algoritmo

A continuación describimos en más detalle el algoritmo utilizado en las simulaciones de Monte Carlo. Un paso de Monte Carlo (MCs) en nuestras simulaciones está definido de la siguiente manera:

1. Se fijan los valores del tamaño de k -mero k , tamaño de red L , la energía interacción w , el rango de potenciales químicos μ_i , μ_f y el número de réplicas del sistema N_{rep} .
2. Para cada una de las N_{rep} réplicas se genera una configuración inicial arbitraria determinada por una distribución espacial de N_0 k -meros adsorbidos sobre la red.
3. Se selecciona al azar una de las N_{rep} réplicas y se sortea un número aleatorio $\nu \in \{0, 1\}$.
4. (Parallel Tempering) Si $\nu < P_{rep}$, entonces se intercambian las configuraciones de la réplica sorteada r_i con la de su réplica vecina derecha r_{i+1} . Si el intercambio es rechazado se pasa al paso (5).
5. Se elige al azar nuevamente una de las N_{rep} réplicas.
6. Se elige al azar una k -upla lineal y se sortea un numero aleatorio m entre 0 y 1, $m \in \{0, 1\}$.
7. Si la k -upla sorteada está vacía, se adsorbe un k -mero si $m < P_{ads}$. Si la k -upla sorteada alberga un k -mero, éste se desorbe si $m < P_{des}$. En cualquiera de los dos casos si la adsorción o la desorción son rechazadas, se mantiene la configuración y se vuelve al paso (6).
8. Se repite desde (5) $M \times N_{rep}$ veces donde $M = L \times L$, de tal manera de realizar, en promedio, M pasos en cada réplica.

De esta manera obtenemos una isoterma de adsorción calculando el cubrimiento promedio de cada réplica (cada réplica va a representar un punto en la gráfica de la isoterma

de adsorción). Los tamaños de red, L , utilizados están dentro del rango de 20 y 120 y los k -meros estudiados son monómeros y dímeros, es decir $k = 1$ y $k = 2$. Las mediciones en la simulación de Monte Carlo se realizan en equilibrio, por lo tanto es muy importante garantizar que el sistema se haya equilibrado antes de tomar los promedios de las cantidades de interés. Se comprobó que en este esquema de simulación el equilibrio es alcanzado luego de $r^* = 2 \times 10^6$ MCs. Por lo tanto, las cantidades de interés tales como el cubrimiento superficial θ , el parámetro de orden o la energía, son promediadas sobre los siguientes $r = 2 \times 10^6$ MCs.

El algoritmo de Parallel Tempering es utilizado principalmente para desbloquear estados "frizados" o atorados en mínimos locales de energía, reduciendo considerablemente el tiempo que le toma al sistema llegar al equilibrio. Para "destrabar" estos estados necesitamos garantizar que las réplicas comprometidas puedan realizar una buena cantidad de intercambios. La probabilidad de intercambio depende del número de réplicas N_{rep} , por lo tanto para desbloquear estos estados debemos tener una cantidad de réplicas tal que la probabilidad de intercambio sea grande, típicamente mayor que 0,5. Por el otro lado, al aumentar el número de réplicas aumenta también considerablemente el costo computacional de la simulación. Teniendo en cuenta estos dos factores, las simulaciones en el presente trabajo fueron corridas mayormente con cien réplicas ($N_{rep} = 100$) aunque en algunos casos particulares nos vimos obligados a utilizar $N_{rep} = 200$.

6.4. Variables Termodinámicas

Durante el curso de una simulación las cantidades de interés que son medidas, promediadas y evaluadas se detallan a continuación. La cantidad más relevante en fenómenos de adsorción es el cubrimiento superficial θ el cual nos permite obtener las isothermas de adsorción. El cubrimiento superficial representa la fracción de sitios de la red que están ocupados por los k -meros y su valor se obtiene a partir de un promedio

aritmético sobre la cantidad r de pasos de Monte Carlo,

$$\langle \theta \rangle = \frac{k \langle N \rangle}{M} = \frac{k}{M} \left(\frac{1}{r} \sum_{i=r*}^{r*+r} N_i \right) \quad (6.8)$$

donde $\langle N \rangle$ es el número medio de k -meros adsorbidos y N_i representa el número de k -meros adsorbidos en el paso de Monte Carlo número i . Además del valor medio del cubrimiento, es importante relevar sus momentos de orden superior, es decir, $\langle \theta^2 \rangle$, $\langle \theta^3 \rangle$ y $\langle \theta^4 \rangle$ ya que son importantes para determinar si el sistema ha llegado al equilibrio. Por supuesto, la energía E también es una de las cantidades de interés que es promediada a lo largo de la simulación. Para los fines prácticos es más relevante la energía por sitio $\epsilon = \frac{E}{M}$, la cual es calculada también como un promedio aritmético sobre todas las realizaciones:

$$\epsilon = \frac{E}{M} = \frac{1}{M} \langle H \rangle = \frac{1}{M} \left(\frac{1}{r} \sum_{i=r*}^{r*+r} H_i \right) \quad (6.9)$$

donde $\langle \dots \rangle$ significa promedio temporal sobre la simulación de Monte Carlo y H es el Hamiltoniano del sistema (ecuación (6.1)).

Además de promedios temporales de las variables de interés a lo largo de la simulación, también son relevados los valores "instantáneos" de dichas variables con el objetivo de construir histogramas. Durante el curso de una simulación de $r = 2 \times 10^6$ pasos de Monte Carlo, en cada paso de simulación vamos relevando el valor instantáneo del número de k -meros adsorbidos N y también de la energía E . De esta manera, logramos construir un histograma bidimensional $W_{T,\mu}(N, E)$ a temperatura T y potencial químico μ para cada réplica del sistema (es decir, se construyen N_{rep} histogramas a la misma temperatura y diferente potencial químico). Como veremos, los histogramas bidimensionales son necesarios para calcular el valor del parámetro de orden m utilizando la técnica de Histogram Reweighting. El parámetro de orden m utilizado es el parámetro de orden estándar en las transiciones líquido-vapor y está definido como:

$$m = m(\mu, T) = \theta - \langle \theta \rangle$$

Para realizar un cálculo de este parámetro de orden debemos tener un valor para el cubrimiento medio $\langle \theta \rangle$, el cual no podemos obtenerlo hasta realizar un promedio al finalizar la simulación (ecuación (6.8)). Por lo tanto m es calculado una vez finalizada la simulación con ayuda de los histogramas bidimensionales $W_{T,\mu}(N, E)$ y la técnica de Histogram Reweighting (ver sección 5.7). El calculo del valor medio del parámetro de orden m y también de sus momentos $\langle m^2 \rangle$, $\langle m^3 \rangle$ y $\langle m^4 \rangle$ es fundamental para poner en evidencia la transición de fase y encontrar la temperatura crítica de transición. Para esto último, calculamos el cumulante de cuarto orden de Binder (sección 3.6) que se define como,

$$\langle U_L \rangle = \langle U_L \rangle_{(T,\mu)} = 1 - \frac{\langle m \rangle^4}{3 \langle m^2 \rangle^2}$$

donde $\langle \dots \rangle$ denota promedio sobre configuraciones y U_L es el cumulante de Binder para un sistema de tamaño L . La construcción de histogramas es fundamental también para obtener la curva de coexistencia utilizando Histogram Reweighting y la aproximación de los *dos estados* [72], como se mencionó en la sección 5.7.2.

6.5. Método del Máximo del Cumulante

Como se mencionó en la sección anterior, el cálculo del Cumulante de Binder es esencial en la tarea de poner de manifiesto una transición de fase y una herramienta muy valiosa para calcular la temperatura crítica de transición. Tal y como fue presentado en la sección 3.6 sabemos que si calculamos el cumulante de Binder $\langle U_L \rangle_{(T,\mu)} = 1 - \frac{\langle m \rangle^4}{3 \langle m^2 \rangle^2}$ para varios sistemas de diferentes tamaños y agrupamos las distintas curvas en un diagrama U_L vs T , se producirá una intersección de todas las curvas en un único punto U_L^* debido a la invariabilidad del cumulante de Binder en el punto de transición.

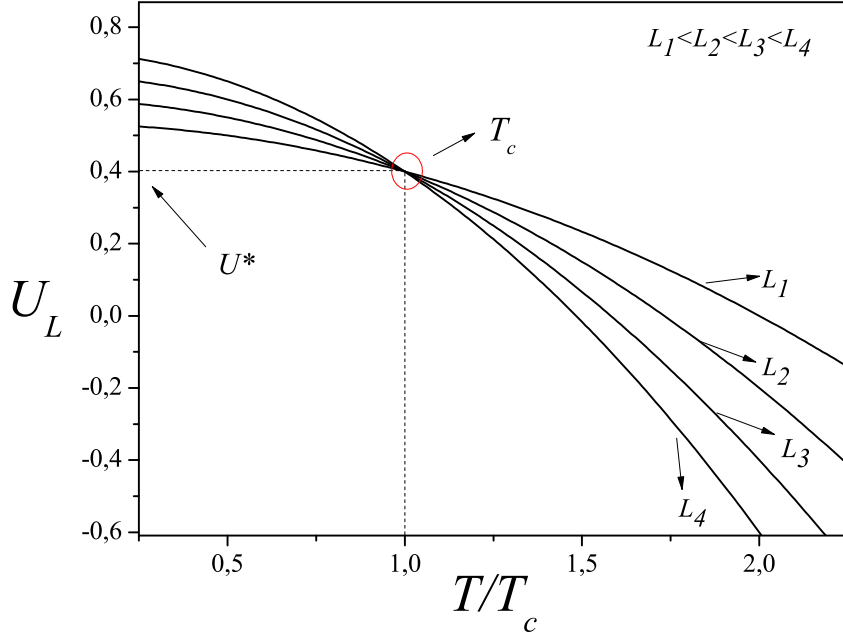


Figura 6.3: Representación esquemática del comportamiento del cumulante de cuarto orden de Binder en función de la temperatura para sistemas de distintos tamaños (L_1, L_2, L_3, L_4). Este cumulante toma un valor único U_L^* (independiente del tamaño del sistema) para $T = T_c$ permitiendo encontrar la temperatura crítica para $L \rightarrow \infty$ a partir del cruce de las curvas.

Si logramos encontrar la temperatura para la cual se produce el corte de todas las curvas, encontraremos la temperatura crítica de transición. De esta manera, estamos buscando gráficas de U_L vs T típicamente como las que se ven en la Figura 6.3.

Por otro lado, las simulaciones fueron corridas en el ensamble gran canónico, es decir en sistemas (μ, T, ρ) o mas bien, (μ, T, θ) donde las variables independientes son μ y T . Por lo tanto el parámetro de orden m , $m = m(\mu, T) = \theta - \langle \theta \rangle$, y consecuentemente el cumulante de Binder, $U_L = U_L(\mu, T)$, son funciones de la temperatura T y también del potencial químico μ . De esta manera, al representar gráficamente $U_L = U_L(\mu, T)$ en el plano (μ, T) obtendremos, por supuesto, una gráfica en tres dimensiones. Sin embargo, sabemos que para obtener la temperatura crítica (mediante el corte de cumulantes) debemos generar gráficas bidimensionales (U_L vs T), como en la Figura 6.3, donde el cumulante de Binder está representado en función de la temperatura, precisamente.

Las preguntas surgen naturalmente: ¿Estas gráficas se obtienen para μ constante? en ese caso, ¿Cuál es el valor o los valores de μ que producen la gráfica correcta? (Ver Figura 6.4); ¿Existe alguna relación entre μ y T , ($\mu(T)$ o $T(\mu)$) que nos permita pasar del gráfico 3D (U_L, μ, T) al 2D $(U_L, T(\mu))$ de manera correcta? Podemos comenzar a responder estas preguntas observando la Figura 6.5, donde está representado esquemáticamente un diagrama de fase típico de una transición condensación-evaporación junto con diferentes isothermas de adsorción. La curva de coexistencia separa la fase diluida o "gaseosa" presente a bajos cubrimientos, la región de coexistencia de fases a cubrimientos intermedios y la fase "condensada" a altos cubrimientos. A temperaturas muy por debajo de la temperatura crítica las isothermas exhiben el comportamiento típico de una transición de fase de primer orden, esto es, se observa claramente un salto o una discontinuidad entre los dos estados que coinciden con los puntos de la curva de coexistencia del diagrama de fase; el sistema salta de un estado de baja densidad (estado diluido) a uno de alta densidad (estado condensado o "líquido") al variar ligeramente el potencial químico. A medida que aumentamos la temperatura, esta discontinuidad se hace cada vez más y más pequeña. Cuando el sistema se encuentra precisamente a la temperatura crítica, esta discontinuidad se convierte en un punto y correspondientemente vemos que la isoterma crítica es tangente al punto crítico del diagrama de fase justo en el punto de inflexión de dicha isoterma (la isoterma crítica presenta un punto de inflexión con pendiente infinita en el punto crítico). Cuando aumentamos la temperatura más allá de la temperatura crítica las isothermas son suaves y no presentan ninguna discontinuidad. Por lo tanto, si logramos movernos a través de las distintas temperaturas siguiendo una trayectoria en el plano $(\mu; T)$ o $(\mu; w)$ marcada por los puntos de inflexión de cada isoterma, garantizamos que eventualmente nos toparemos con el punto crítico (ver Fig. 6.6).

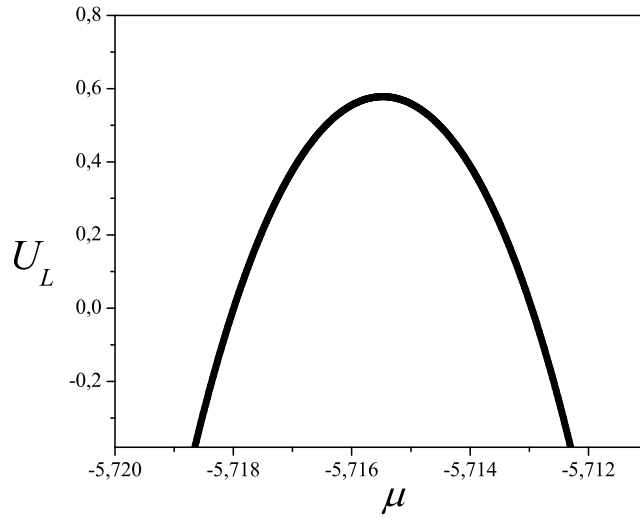


Figura 6.4: Comportamiento típico del cumulante de Binder en función del potencial químico, μ , a temperatura constante.

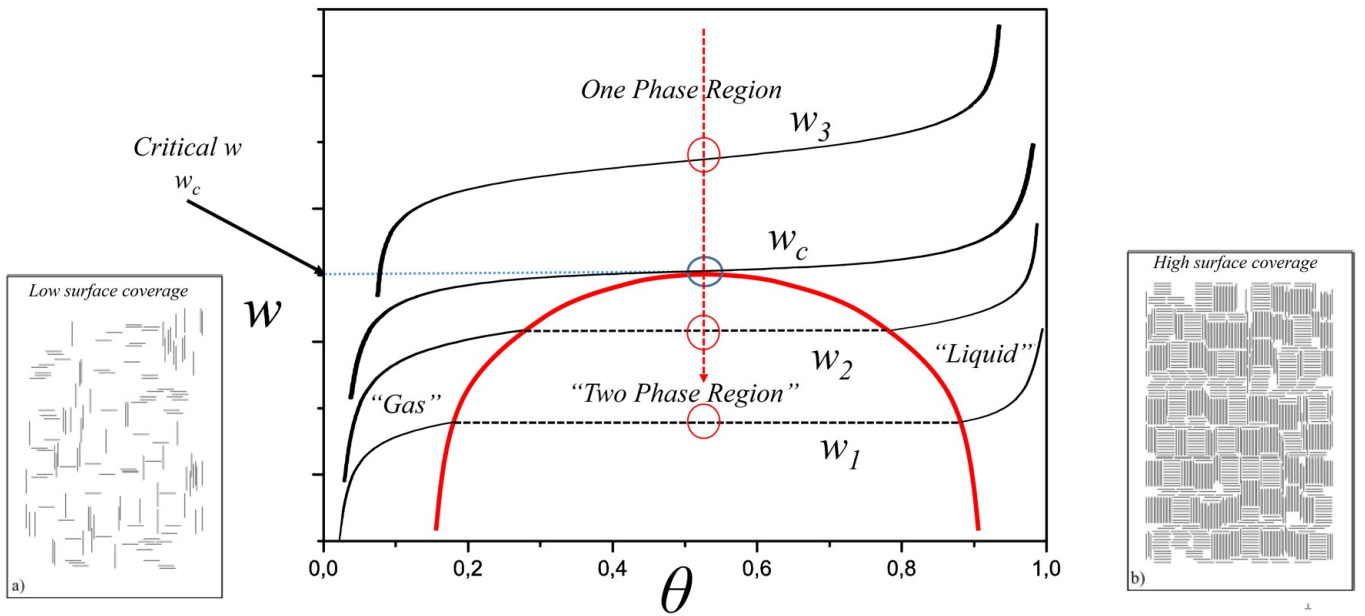


Figura 6.5: Representación esquemática de un típico diagrama de fase de la transición del tipo condensación-evaporación. Se muestra el comportamiento usual de las isothermas de adsorción para diferentes temperaturas. La flecha roja punteada señala el camino seguido para encontrar el punto crítico.

De esta manera, deberíamos encontrar el punto de inflexión de cada isoterma y

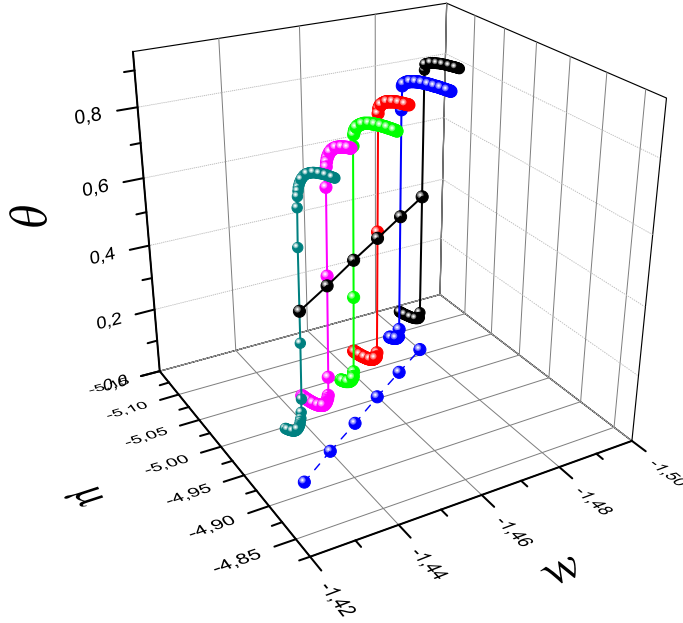


Figura 6.6: Isotermas de adsorción para dímeros ($k = 2$) graficadas en 3 dimensiones. Se puede observar la trayectoria seguida en el plano $(\mu; w)$ para encontrar la interacción o la temperatura crítica. Esta está determinada por la proyección de los puntos de inflexión de cada isoterma sobre dicho plano. De atrás hacia adelante, las isotermas corresponden a $w = -1,43, -1,44, -1,45, -1,46, -1,47, -1,48$ en unidades de $k_B T$.

determinar el valor del potencial químico para el cual éste se produce. Así, quedaría determinada la relación buscada entre T y μ , $T_{(\mu)}$ con la que podemos construir de esta manera la gráfica 2D de U_L vs $T_{(\mu)}$ como la de la Figura 6.3. Para encontrar el punto de inflexión se debe tomar la segunda derivada sobre cada isoterma. Es sabido que para obtener una derivada de una función de manera precisa, es necesario que dicha función consista de una gran número de puntos, por lo tanto en el caso de una derivada segunda este requerimiento es aún mayor. Esto es un problema ya que las isotermas muestran notables discontinuidades en las cercanías del punto crítico de una transición de primer orden, por lo que obtener una gran cantidad de puntos en esa zona supondría un gran costo computacional. Por otro lado, vemos a partir de la Figura 6.7 que el punto de inflexión de cada isoterma coincide con el máximo de la curva del cumulante de Binder en función del potencial químico (U_L vs μ). Este hecho nos provee de un método para obtener la relación $\mu_{(T)}$ o $T_{(\mu)}$ dado que repitiendo este procedimiento para un grupo

de isothermas para un sistema de tamaño L obtendremos las curvas del Cumulante de Binder U_L vs $T_{(\mu)}$ como se detalla en la Figura 6.8. Si este procedimiento es repetido para sistemas de distintos tamaños L_i , obtendremos una familia de curvas $U_{L_i}(T)$ cuya intersección determinará el valor de la temperatura crítica T_c .

A continuación se detalla un poco más esta metodología:

- Para una determinada temperatura se obtiene un histograma directamente de la simulación correspondiente a un potencial químico tan cercano como sea posible al punto de inflexión.
- Se calcula el cumulante, $\langle U_L \rangle = 1 - \frac{\langle m \rangle^4}{3\langle m^2 \rangle^2}$, para diversos valores de μ cercanos al valor original "tuneando" el potencial químico a través de la técnica de Histogram Reweighting.
- El máximo valor de U_L es tomado a partir de la gráfica U_L vs μ .
- Se repite esta secuencia para distintas temperaturas (y varios tamaños del sistema) y finalmente se construye el gráfico de U_L vs $T_{(\mu)}$ para diferentes tamaños, L_i , de cuyo punto de intersección se obtiene la temperatura crítica.

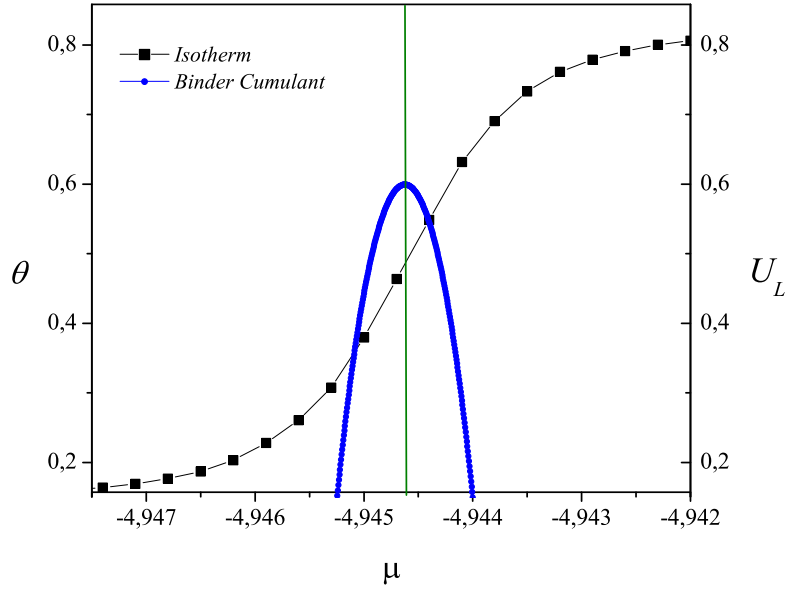


Figura 6.7: Isoterma de adsorción para un sistema de dímeros sobre red cuadrada de tamaño $L = 80$ y una interacción de $w = -1,44$ (recordar que $w = \frac{1}{k_B T}$), junto con el cumulante de cuarto orden de Binder en función del potencial químico, μ . La línea recta marca el punto de inflexión de la isoterma mostrando que este se produce simultáneamente con el máximo del cumulante.

Para obtener el cubrimiento crítico de transición, θ_c , hacemos uso del hecho de que la ubicación del punto de inflexión de la isoterma crítica coincide con el cubrimiento crítico. Una vez que se determinó la temperatura crítica utilizamos la técnica de Histogram Reweighting una vez más para calcular la isoterma crítica. Encontrando el punto de inflexión de ésta obtendremos el cubrimiento crítico.

6.6. Resultados

Se estudiaron mediante simulaciones de Monte Carlo y la técnica de Histogram Reweighting dos sistemas de k -meros atractivos adsorbidos sobre redes cuadradas. Ambos sistemas (monómeros $k = 1$ y dímeros $k = 2$) presentan una transición de fase de primer orden del tipo condensación-evaporación como se mencionó anteriormente. El objetivo fue estudiar el comportamiento crítico de estos sistemas y encontrar fundamentalmente

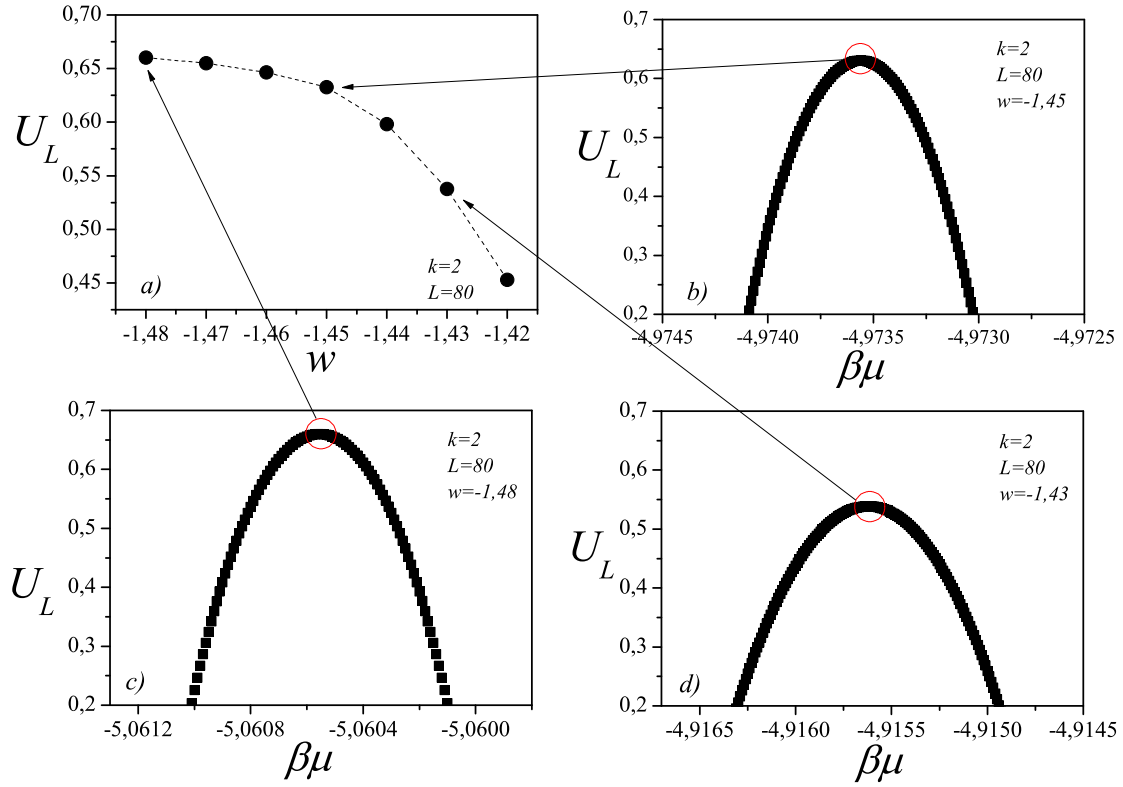


Figura 6.8: Representación esquemática de la metodología propuesta para obtener la curva del cumulante de Binder en función de w (en unidades de $k_B T$).

la temperatura crítica de transición. La metodología desarrollada, descrita en la sección anterior, fue contrastada con los resultados obtenidos para el caso de monómeros, ya que como es sabido este sistema puede ser resuelto exactamente [48]. De esta manera, el caso de la adsorción de monómeros atractivos resulta ideal para testear la validez y precisión de nuestro método. Con este objetivo, se corrieron simulaciones de MC en el ensamble Gran Canónico para la adsorción de monómeros atractivos sobre redes cuadradas de diversos tamaños $L = 50, 60, 80, 100, 120$ y con diferentes interacciones laterales $w = -1,70, -1,71, \dots, -1,80$. En la Figura 6.9, donde se muestran las isothermas de adsorción para este sistema y para diferentes valores de w , puede verse el comportamiento típico de las mismas en las cercanías de la transición de condensación. Es decir, las isothermas presentan una clara discontinuidad para $w < -1,7625$ evidenciando la presencia de una transición de fase de primer orden.

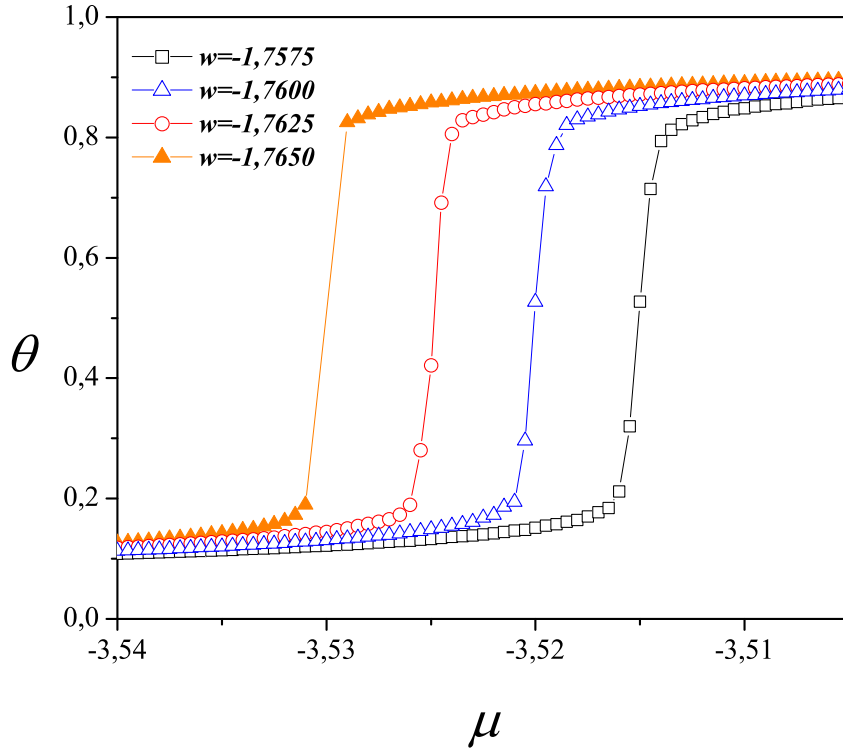


Figura 6.9: Isotermas de adsorción obtenidas a partir de las simulaciones para el caso de monómeros ($k = 1$) adsorbidos sobre una red cuadrada de tamaño $M = 100 \times 100$ y con distintos valores de la interacción lateral.

En primer lugar contrastaremos el valor exacto de la temperatura crítica de transición con aquel obtenido mediante las simulaciones de MC y la metodología presentada aquí. A partir de los histogramas bidimensionales $W(N, U)$ obtenidos directamente de la simulación y aplicando el procedimiento descrito en la sección anterior se calculó el cumulante de Binder en función de la temperatura $U_L(T)$ para sistemas de varios tamaños como se muestra en la Figura 6.10.

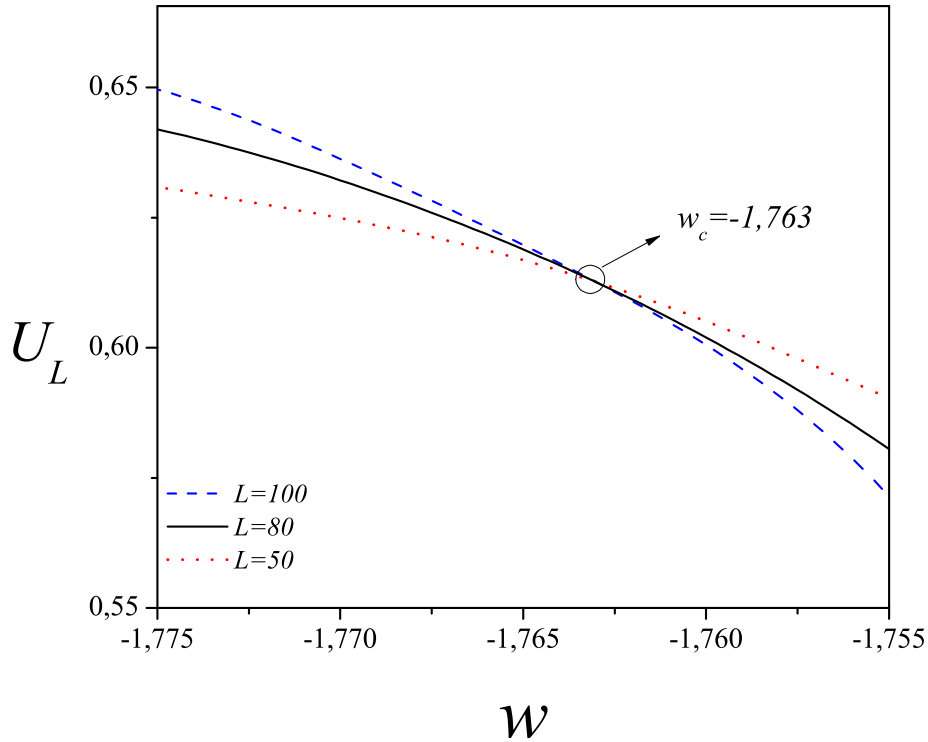


Figura 6.10: Curvas del cumulante de cuarto orden de Binder para sistemas de diferentes tamaños para el caso de la adsorción de monómeros. La interacción crítica encontrada a partir del cruce de las curvas es $w_c = -1,763$, y está relacionada con la temperatura crítica de la siguiente manera: $T_c = 1/w_c = 0,56721$.

Como puede apreciarse en la figura anterior, las curvas del cumulante calculadas mediante nuestra metodología se intersectan en un punto muy bien definido otorgando un valor para la temperatura crítica de $T_c = 1/w_c = 0,56721$. Teniendo en cuenta que el valor exacto de la temperatura crítica para el sistema de adsorción de monómeros atractivos está dada por $T_c^* = 0,56725$, podemos concluir que nuestra metodología no sólo es adecuada para ser utilizada en la determinación de la temperatura crítica en este tipo de sistemas, sino que también presenta un alto grado de precisión. A continuación, el empleo de la metodología presentada aquí para la determinación del cubrimiento crítico arrojó un valor de $\theta_c = 0,501$. Nuevamente podemos ver que este valor está en excelente acuerdo con el valor exacto dado por $\theta_c^* = 0,500$, lo que da aún más confianza en el método y aporta evidencia sólida de que esta metodología es

adecuada para encontrar las propiedades características del punto crítico de transición en estos sistemas.

A partir de haber validado nuestra metodología mediante el estudio del sistema de adsorción de monómeros atractivos, la aplicamos al estudio de la adsorción de dímeros ($k = 2$) atractivos. En este caso, revisitaremos el estudio realizado por Ramirez-Pastor et.al [22] en el cual los autores determinaron la temperatura crítica de la transición de condensación y construyeron también el correspondiente diagrama de fase. En aquel trabajo, utilizaron simulaciones de Monte Carlo en el ensamble Canónico, es decir a cubrimiento superficial (θ) fijo, obligando a fijar previamente un cubrimiento crítico (θ_c) para determinar luego la correspondiente temperatura crítica (T_c). En este caso, mediante argumentos de simetría, los autores presuponen y fijan de antemano un cubrimiento crítico igual que en el caso de monómeros, es decir $\theta_c = 0,5$. Este hecho presupone obviamente, un diagrama de fase ($T; \theta$) simétrico alrededor de $\theta = 0,5$, lo cual no es correcto ya que se espera que el diagrama de fases para especies poliatómicas ($k > 1$) con múltiple ocupación de sitio sea ligeramente asimétrico (como comprobaremos más adelante). Para determinar la temperatura crítica, los autores utilizaron un método basado en la extrapolación del máximo valor del calor específico para una red de tamaño infinito, a partir de los valores obtenidos para distintos tamaños de red; esto puede verse en la Figura 6.11 extraída del trabajo original.

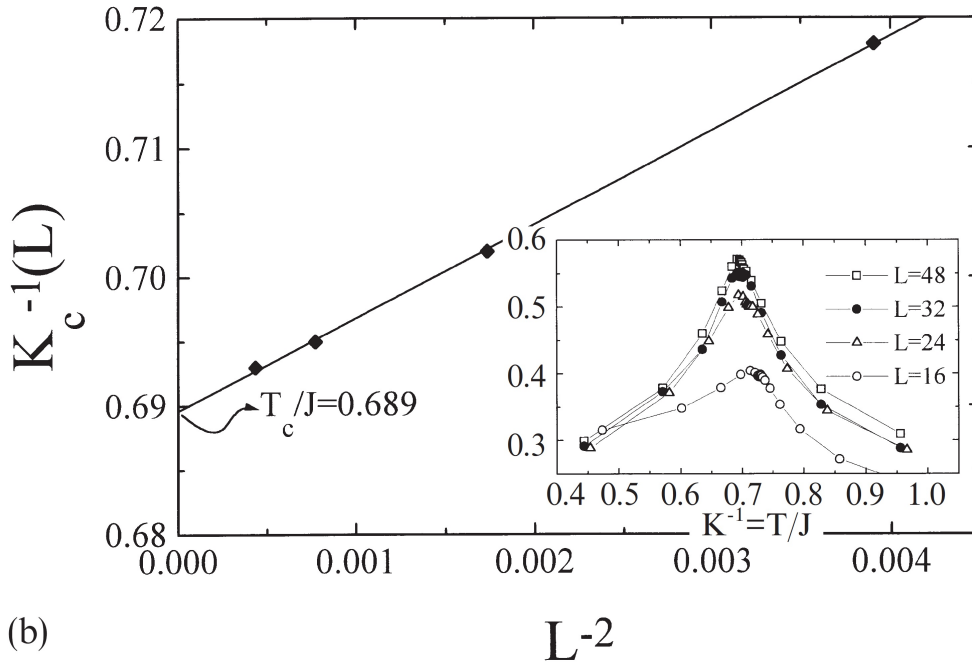


Figura 6.11: Determinación de la temperatura crítica en la cita [22] a partir de la extrapolación del máximo valor del calor específico para redes infinitas. En el recuadro interno se puede ver el comportamiento del calor específico a cubrimiento fijo $\theta = 0,5$.

Si bien este es un buen método para la determinación de la temperatura crítica nos es tan popular ni preciso como otros, como por ejemplo el cruce de los cumulantes de Binder. Además, teniendo en cuenta que lo que se está intentando determinar es en realidad un punto crítico (T_c y θ_c), fijar el cubrimiento crítico implica que la temperatura crítica obtenida será incorrecta si ese valor de cubrimiento crítico es en realidad distinto de $\theta_c = 0,5$.

Para sortear estos problemas y determinar precisamente el punto crítico, en el presente trabajo realizamos simulaciones de MC en el ensamble Gran Canónico (Sección 6.2) con el objetivo de estudiar el problema dejando variable el cubrimiento superficial y barrer un amplio rango tanto de temperaturas como de cubrimientos, donde el potencial químico es nuestro parámetro de control. Las simulaciones para el caso de dímeros atractivos fueron corridas para redes de los siguientes tamaños $L = 20, 40, 60, \dots, 120$ y para distintos valores de la interacción lateral entre k -meros $w = -1,40, -1,41, -1,42, \dots, -1,50$. La Figura 6.12 muestra las isotermas de adsorción

para dímeros con diferentes interacciones atractivas obtenidas a través de la simulación donde, nuevamente, se aprecia con claridad la típica discontinuidad que caracteriza la presencia de una transición de fase primer orden del tipo condensación-evaporación.

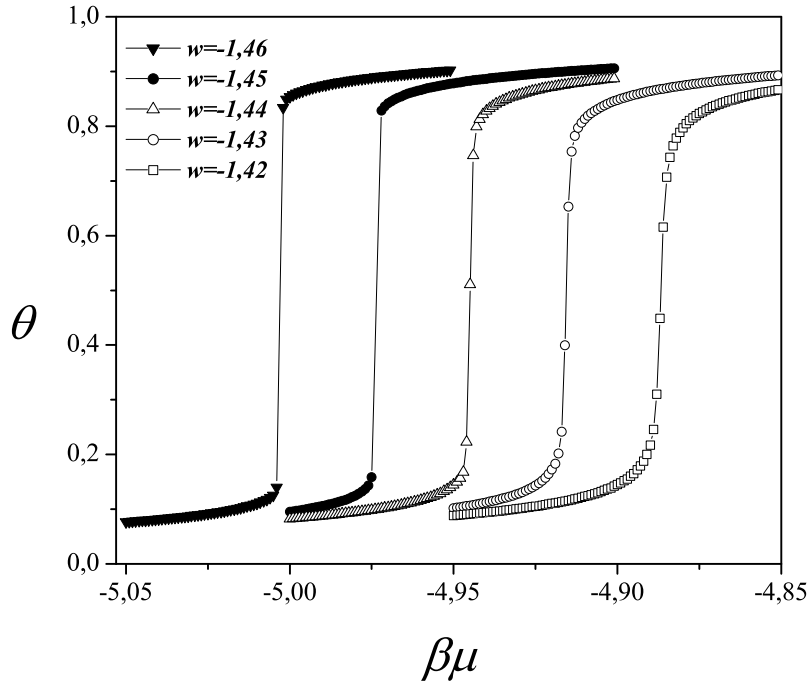


Figura 6.12: Isotermas de adsorción de dímeros ($k = 2$) atractivos adsorbidos sobre una red cuadrada de tamaño $L = 100$. Los diferentes valores de interacción atractiva están detallados en la figura.

Aplicando nuestra metodología para la determinación de la temperatura crítica de transición se obtuvieron las curvas del cumulante de Binder que se muestran en la Figura 6.13. En la figura puede apreciarse un claro punto de corte entre las curvas arrojando un valor preciso para la interacción crítica de $w_c = -1,444$, y por lo tanto la temperatura crítica obtenida resulta $T_c = 0,692$.

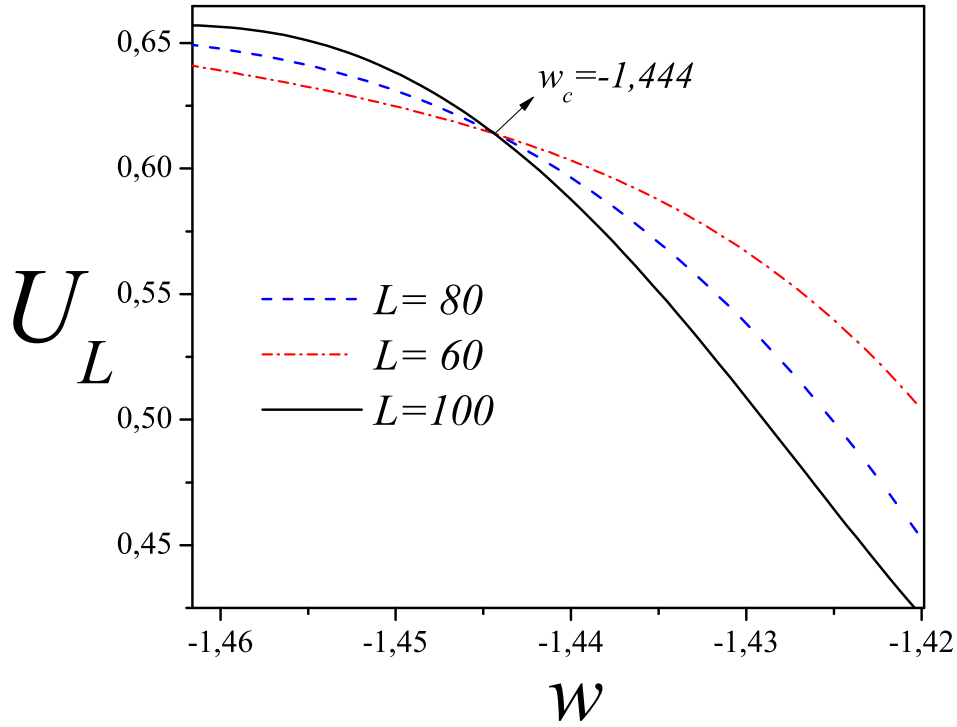


Figura 6.13: Curvas del cumulante de cuarto orden de Binder para redes de tamaño $L = 80, 60, 100$, obtenidas a partir de la metodología desarrollada en el presente trabajo. La energía de interacción crítica obtenida resulta $w_c = -1,444$ que se corresponde con una temperatura crítica igual a $T_c = 0,692$.

Este valor hallado para la temperatura crítica es la primer diferencia que encontramos con respecto a resultados previos en la literatura, como aquellos obtenidos por Ramirez-Pastor et al. [22] donde la temperatura crítica reportada es de $T_c^* = 0,689$. Es decir, teniendo en cuenta la precisión mostrada por este método en el estudio de monómeros, podemos decir que logramos corregir este valor y obtener una temperatura crítica ligeramente más alta que las reportadas previamente.

A continuación discutimos los resultados obtenidos con respecto al diagrama de fases para el caso de dímeros. Dicho diagrama se construyó mediante la aproximación de los dos estados y la técnica de Histogram Reweighting como se mencionó en la sección 5.7.2. Para una determinada isoterma, obtenida a temperatura T en una red de tamaño L , extraemos el histograma correspondiente a un valor de potencial químico lo

más cercano cercano posible al punto de inflexión de dicha isoterma. Luego, mediante Histogram Reweighting podemos "tunear" el potencial químico y así variar ligeramente dicho histograma hasta lograr que las áreas bajo los dos picos sean iguales; ver Figura 6.14. De esta manera, los dos valores de cubrimiento para los cuales se producen los dos máximos, son los dos valores de la curva de coexistencia, $\theta_1(L)$ y $\theta_2(L)$ para esa temperatura T . Como puede verse en la Figura 6.15, este procedimiento es repetido para distintos tamaños de red $L = 20, 40, \dots, 120$ y por extrapolación podemos obtener los valores en el límite termodinámico, $\theta_1 \equiv \theta_1(L \rightarrow \infty)$ y $\theta_2 \equiv \theta_2(L \rightarrow \infty)$.

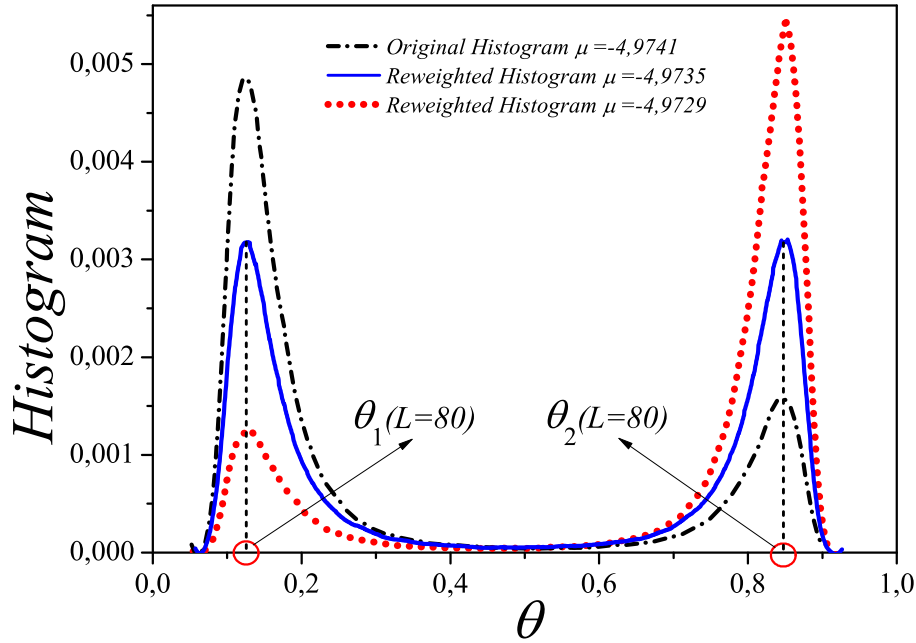


Figura 6.14: Histogramas de densidad repesados para el caso de dímeros para un sistema con $w = -1,45$ y $L = 80$. El histograma original es obtenido directamente de la simulación y corresponde a un potencial químico $\mu = -4,9741$.

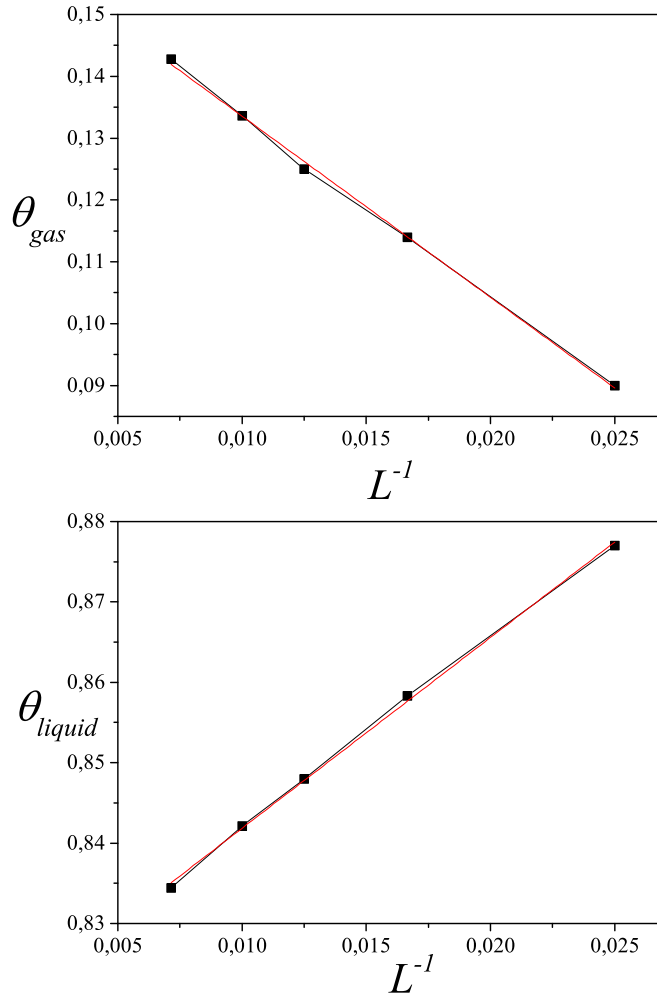


Figura 6.15: Determinación de los dos valores de cubrimiento de la curva de coexistencia para $T = 0,6896$. En la figura se muestra el comportamiento de θ_{liq} y θ_{gas} (calculados mediante la aproximación de los dos estados) para distintos tamaños del sistema $L = 40, 60, 80, 100, 140$. Por extrapolación obtenemos $\theta_{liq}(L \rightarrow \infty)$ y $\theta_{gas}(L \rightarrow \infty)$ que para el caso de la figura resultan ser $\theta_{liq}(L \rightarrow \infty) = 0,16$ y $\theta_{gas}(L \rightarrow \infty) = 0,689$.

Repitiendo este proceso para distintas temperaturas, obtuvimos el diagrama de fases para el sistema de dímeros que se muestra en la Figura 6.16. Como puede observarse, hemos obtenido un diagrama que es ligeramente asimétrico, donde el cubrimiento crítico de transición calculado es $\theta_c = 0,489$. Estos dos factores hacen que este diagrama se diferencie de aquel obtenido por Ramirez-Pastor et.al [22] donde reportaron un diagrama de fase simétrico con un cubrimiento crítico igual al caso de monómeros,

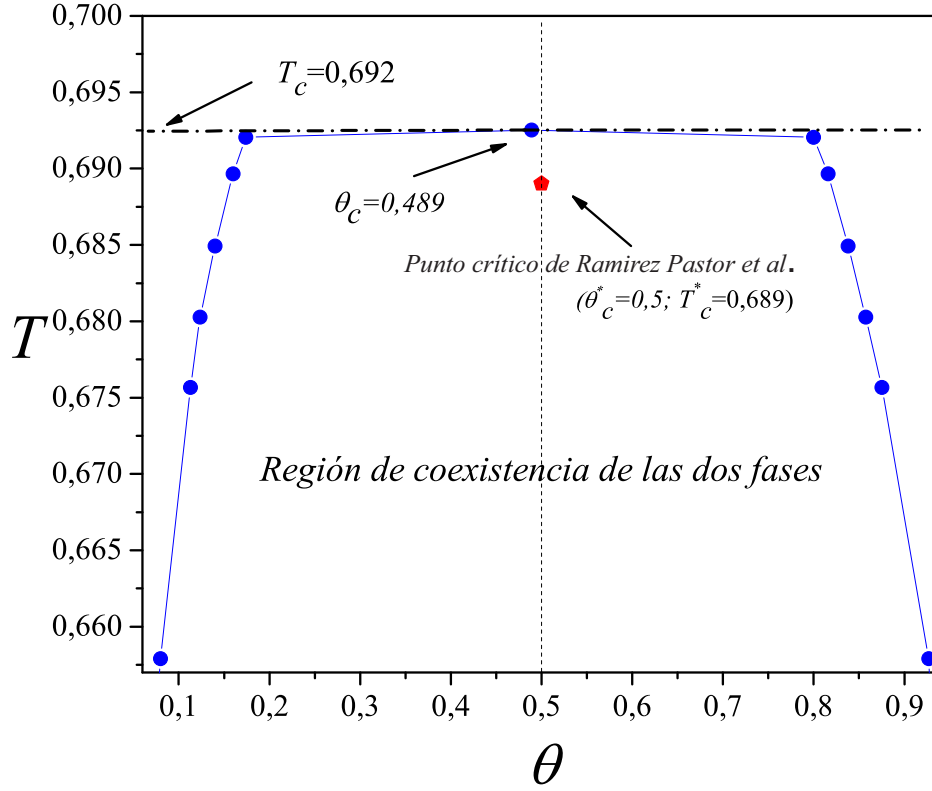


Figura 6.16: Diagrama de fases para la adsorción de dímeros atractivos obtenido mediante la metodología presentada. La línea punteada horizontal marca la temperatura crítica obtenida. La línea vertical indica el cubrimiento $\theta = 0,5$ como una ayuda visual para mostrar la ligera asimetría del diagrama. En la figura también se muestra el punto crítico reportado en trabajos anteriores (pentágono rojo).

$\theta_c^* = 0,5$. Si bien, las diferencias numéricas encontradas para los nuevos valores de T_c y θ_c con respecto a los reportados previamente son pequeñas, sí tienen una importante relevancia cualitativa en términos teóricos. El corrimiento del valor para el cubrimiento crítico de $\theta_c = 0,5$ para el caso de monómeros a $\theta_c = 0,489$ para el caso de dímeros es un resultado esperado teóricamente ya que se rompe, para este último caso, la equivalencia estadística entre vacancia (sitio vacío) y partícula. La asimetría resultante de este hecho ha sido reportada en muchos diagramas de fases experimentales [75, 76, 77, 78, 79] y podría estar asociado a la adsorción de partículas ocupando más de un sitio.

Es un hecho conocido que esta transición pertenece a la universalidad de Ising 2D para la cual el exponente crítico β tiene un valor de $\beta = \frac{1}{8} = 0,125$. Este exponente está relacionado con el parámetro de orden (Ψ) de la siguiente manera,

$$\Psi \propto (\tau)^\beta \quad (6.10)$$

donde $\tau = \frac{T_c - T}{T_c}$ es la temperatura reducida y Ψ viene dado en este caso por $\Psi(T) = \theta_{liq} - \theta_{gas}$. De esta manera, podemos verificar los resultados obtenidos para la curva de coexistencia corroborando que se cumpla la relación,

$$(\theta_{liq} - \theta_{gas}) \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{0,125}. \quad (6.11)$$

Entonces, si para cada temperatura del diagrama de fases calculamos la diferencia $(\theta_{liq} - \theta_{gas})$ entre los dos puntos obtenidos de la curva de coexistencia y la representamos en una gráfica log-log como función de $\left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)$, deberíamos encontrar una recta con pendiente igual a 1/8 o 0.125. En la Figura 6.17 se muestra dicha gráfica para los resultados obtenidos en el presente trabajo y se comparan con los resultados obtenidos en otro estudio [30] para el diagrama de fases de dímeros heteronucleares. Puede verse que, en ambos casos, el comportamiento es consistente con el valor esperado para el exponente crítico $\beta = 0,125$, a pesar del ligero apartamiento para temperaturas muy cercanas a la temperatura crítica.

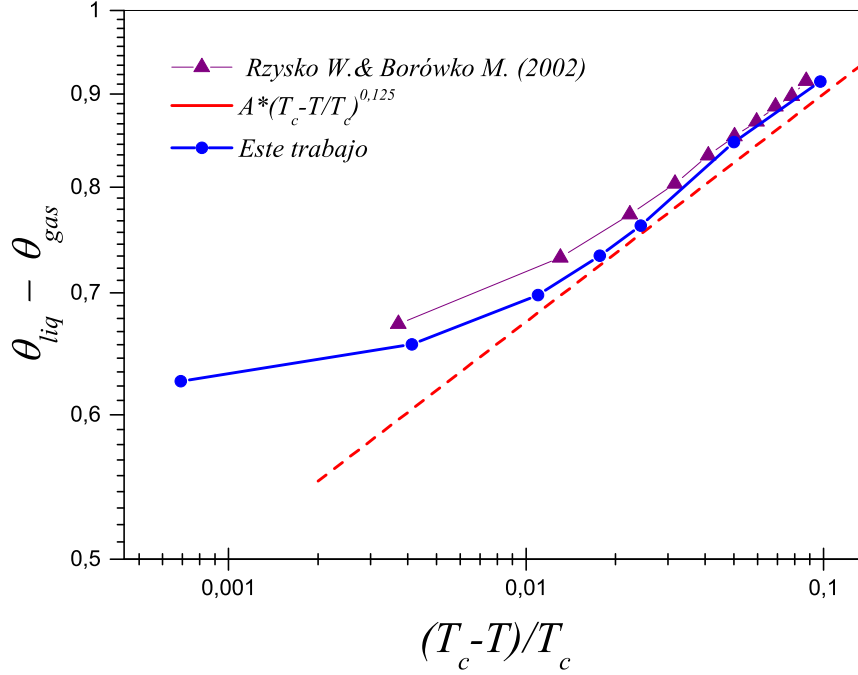


Figura 6.17: Gráfico log-log de la diferencia de densidades $(\theta_{liq} - \theta_{gas})$ en función de $\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)$, donde $(\theta_{liq} - \theta_{gas})$ es la diferencia entre los dos puntos del diagrama de fases para una dada temperatura T . La línea recta discontinua corresponde a la función $(\theta_{liq} - \theta_{gas}) = A \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{0,125}$ con $A = 1,2$. Los círculos azules corresponden a los datos del diagrama de fases obtenido en el presente trabajo y por último, los triángulos corresponden al diagrama de fases de dímeros heteronucleares obtenido en el estudio realizado por Rżysko & Borówko [30].

6.7. Conclusiones

En este capítulo se presentó un trabajo en el cual se desarrolló una nueva metodología que permite obtener el punto crítico de una transición de fase del tipo *condensación-evaporación* a partir de simulaciones de MC en el ensamble Gran Canónico. Se aplicó este formalismo a dos sistemas de adsorción sobre redes cuadradas (monómeros y dímeros atractivos), obteniendo mejoras significativas en el caso de dímeros, especialmente relacionadas al diagrama de fases. A partir de los resultados presentados en la sección anterior, podemos concluir que la metodología desarrollada y presentada en este capítulo es válida y adecuada para calcular el punto crítico de una sistema *condensación-*

evaporación. Si tenemos en cuenta los resultados obtenidos para el caso de monómeros atractivos y la comparación de éstos con la solución exacta, podemos decir que la metodología no solo es adecuada sino que también es muy precisa ya que obtuvimos un valor para la temperatura crítica de $T_c = 0,56721$ que al compararlo con el valor exacto ($T_c^* = 0,56725$) muestra un error más pequeño que $1/1000$. Para el caso de la adsorción de dímeros atractivos sobre redes cuadradas conseguimos, mediante la aplicación de esta metodología, corregir resultados previos en la literatura, siendo la temperatura crítica obtenida en el presente trabajo ($T_c = 0,692$) ligeramente superior a la obtenida por Ramirez-Pastor et.al [22] ($T_c^* = 0,689$). Creemos que el resultado obtenido para la temperatura crítica en el presente trabajo corrige el valor previo, no sólo por la precisión del método sino también porque $T_c^* = 0,689$ en el caso de Ramirez-Pastor et.al fue obtenida a cubrimiento fijo $\theta = 0,5$ suponiendo un diagrama de fases simétrico. A partir de la metodología desarrollada, hemos podido concluir que el cubrimiento crítico de transición para dímeros atractivos está ligeramente apartado de 0,5; siendo $\theta_c = 0,489$ y logramos mostrar que el diagrama de fases es ligeramente asimétrico. Esta asimetría en el diagrama de fases está relacionada con la pérdida de equivalencia estadística entre sitio vacante y sitio ocupado al pasar del sistema de adsorción de monómeros ($k = 1$) al de dímeros ($k = 2$) con múltiple ocupación de sitio. De esta manera, los resultados presentados claramente corrigen y complementan los resultados previos de la literatura. Finalmente, es importante mencionar que el comportamiento particular del cumulante de Binder con respecto a la isoterma de adsorción (el máximo valor de U_L vs μ coincide con el punto de inflexión de la isoterma, ver Fig. 6.7) en principio no depende del tipo de sistema estudiado y debería ser universal para este tipo de transición. Por lo tanto, esta metodología debería ser válida para otros tipos de adsorbato y/o sustratos y debería ser fácilmente extensible a otro tipo de sistemas *condensación-evaporación*.

Capítulo 7

Termodinámica estadística de la adsorción en 2D de varillas rígidas alineadas con interacciones atractivas: Teoría y simulación de Monte Carlo

En este capítulo presentaremos un estudio sobre el comportamiento de un sistema de varillas rígidas atractivas de longitud k (k -meros) adsorbidas, de manera anisotrópica (alineadas), sobre redes cuadradas donde los k -meros son forzados a adsorberse en una única orientación a lo largo de la red. En este trabajo se estudió la transición de fase de condensación que experimentan estos sistemas y la influencia de la anisotropía sobre la misma, encontrando la temperatura crítica de transición T_c para distintos valores de k . Se encontró una dependencia del tipo ley de potencias entre la temperatura crítica y el tamaño de las varillas, $T_c \sim k^{0.4}$. Además se obtuvieron los diagramas de fase conjuntamente con las isothermas de adsorción para distintos valores de k y en un rango amplio de interacciones laterales atractivas.

El presente estudio se realizó mediante simulaciones de Monte Carlo en el ensamble Gran Canónico haciendo uso de la técnica de Histogram Reweighting y el Método

del Máximo del Cumulante (MCM por sus siglas en Inglés) presentado en el capítulo anterior. El MCM fue aplicado particularmente para estudiar el punto crítico de la transición de condensación que presentan estos sistemas para k -meros de distintos tamaños ($k = 2, 3, \dots, 7$) y con diversos valores de interacción lateral atractiva. Además del estudio mediante simulación de Monte Carlo, se presenta una aproximación analítica desarrollada como una generalización basada en la aproximación de Bragg-Williams (sección 4.7.1) la cual permite obtener una expresión analítica para la energía libre de Helmholtz de estos sistemas.

Finalmente el trabajo se complementa realizando una comparación entre los resultados de la simulación y los que arroja la aproximación analítica desarrollada. A partir de esto último podemos decir que se observa un importante acuerdo cualitativo entre las simulaciones y los resultados teóricos, lo que en parte le da soporte a los resultados obtenidos mediante las técnicas mencionadas.

7.1. Introducción y antecedentes

El estudio de partículas lineales y rígidas (no-esféricas) es uno de los problemas centrales de la mecánica estadística y ha atraído la atención de numerosos autores dando lugar a gran cantidad de investigaciones en las últimas décadas [80, 81, 82, 83, 84, 52, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 11]. En particular, muchos investigadores se han centrado en el estudio de la adsorción de partículas grandes en régimen de monocapa sobre superficies homogéneas y en sus distintas propiedades.

Existe un gran número de contribuciones a esta temática en el campo de modelos de gas de red con adsorbato multisitio o k -meros, sin embargo existen varios aspectos del problema que no han podido ser resueltos completamente aún. La dificultad aparece especialmente al intentar incorporar las interacciones adsorbato-adsorbato, donde un desarrollo analítico se torna extremadamente dificultoso. De hecho, no existe en la

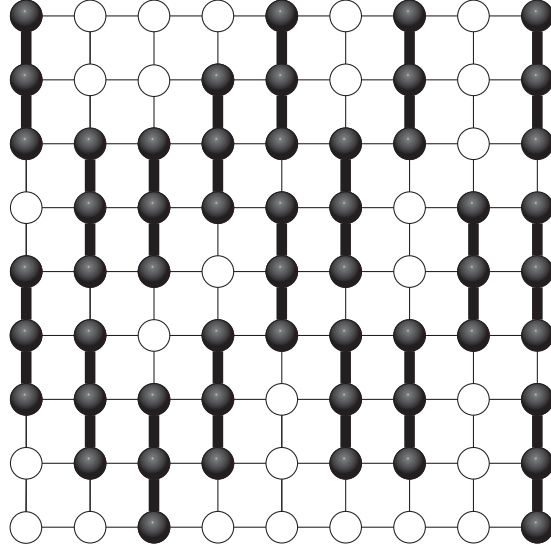


Figura 7.1: Representación del modelo de gas de red empleado en el presente trabajo. La superficie se modela como una red regular de sitios donde los círculos blancos representan sitios vacíos y los negros representan sitios albergando una unidad de un k -mero. Los k -meros (trímeros, $k = 3$, en el caso de la figura) se adsorben en una sola dirección preferencial sobre la red.

actualidad un tratamiento exacto desde la mecánica estadística para el problema de adsorción con múltiple ocupación de sitio que incluya algún tipo de interacción entre las partículas adsorbidas.

Una manera de encarar estos problemas es, por lo tanto, mediante simulaciones de Monte Carlo y aproximaciones teóricas como por ejemplo la de Bragg-Williams. En el capítulo anterior presentamos una metodología que resultó ser una herramienta muy eficaz y precisa a la hora de estudiar transiciones de fase en modelos de gas de red mediante simulaciones de Monte Carlo. Aquí, aplicaremos esta metodología al estudio de sistemas de k -meros atractivos de diversos tamaños adsorbidos sobre redes cuadradas en presencia de anisotropía. Para simular el efecto de la anisotropía, en las simulaciones los k -meros son forzados a adsorberse en una dirección preferencial sobre la red, formando una fase nemática (Figura 7.1). El tamaño de los k -meros estudiados varía desde $k = 2$ hasta $k = 7$, y para cada uno de estos sistemas se logró determinar el punto crítico (temperatura-cubrimiento) de la transición de condensación y se reportó por primera vez la dependencia de éste en función del tamaño del adsorbato.

Por otro lado, el problema también se estudió a partir de una aproximación analítica desarrollada en el marco del modelo de gas de red como una generalización de la aproximación de Bragg-Williams (BWA). Esta aproximación analítica logra describir la fase nemática de un sistema de k -meros interactuantes adsorbidos en redes bidimensionales, a través de la obtención de una expresión para la energía libre de Helmholtz para tales sistemas. Esta última se obtiene extendiendo para dimensiones superiores la expresión analítica exacta de la energía libre de k -meros lineales interactuantes en una dimensión y mediante una generalización de la BWA que permite introducir el efecto de las interacciones a primeros vecinos en los sistemas 2D. Los resultados teóricos obtenidos a partir de esta aproximación se comparan con los datos de las simulaciones computacionales con el objetivo de validar y dar soporte a estas últimas.

7.2. Modelo de gas de red y esquema de simulación

7.2.1. El modelo

El modelo utilizado en el presente trabajo es muy similar al descrito en el capítulo anterior en la sección 6.1. Es decir, se utiliza un modelo de gas de red en régimen de mono-capa donde la superficie se modela como un arreglo regular bidimensional de sitios adsorptivos con condiciones de borde periódicas y los adsorbatos (k -meros) se representan mediante una cadena de k unidades estructurales. Como es habitual la separación entre las unidades componentes de un k -mero es igual a la constante de red y los mismos se adsorben ocupando k sitios consecutivos y desorben como una sola entidad, sin ningún tipo de disociación. La principal diferencia entre este modelo y el presentado en el capítulo precedente es que en este caso, los k -meros son forzados a adsorberse a lo largo de una única dirección sobre la red para simular el efecto de la anisotropía, ver Figura 7.1. Interacciones laterales atractivas a primeros vecinos son consideradas entre unidades pertenecientes a diferentes k -meros y el Hamiltoniano que describe al sistema es equivalente al presentado en el trabajo anterior,

$$H = w \sum_{\langle i,j \rangle} c_i c_j - N(k-1)w + \varepsilon_0 \sum_i c_i \quad (7.1)$$

donde w representa la energía de interacción atractiva (negativa) expresada en unidades de $k_B T$, c_i es la variable de ocupación de cada sitio ($c_i = 0, 1$ para sitio vacío y ocupado respectivamente), N es el número de k -meros y ε_0 es la energía de adsorción. Durante las simulaciones la energía de adsorción ε_0 es tomada igual a cero sin pérdida de generalidad dada la homogeneidad de la red.

7.2.2. Simulación de Monte Carlo

De la misma manera que con el modelo utilizado, el esquema de simulación del presente trabajo es muy similar al utilizado en el estudio presentado en el capítulo anterior y que se detalla en la sección 6.2. Es decir, las simulaciones son llevadas a cabo en el ensamble Gran Canónico donde los parámetros de control son el potencial químico μ y la temperatura T . Los sistemas alcanzan el equilibrio a través de un algoritmo de adsorción-desorción bajo el esquema de Parallel Tempering (sec. 5.6) lo que permite una mayor eficiencia generando distintas réplicas del sistema (cada una con un valor distinto de μ) y paralelizando los cálculos computacionales. A diferencia del trabajo precedente donde las k -uplas (k sitios consecutivos sobre la red) podían ser horizontales o verticales, en el presente esquema de simulación las mismas se encuentran orientadas en una única dirección para simular el efecto de la anisotropía orientacional, ver Figura 7.2.

Las magnitudes monitoreadas a lo largo de la simulación son el cubrimiento superficial $\theta = kN/M$ y la energía total por sitio u , las cuales se calculan como simples promedios sobre la cantidad de pasos de Monte Carlo,

$$\theta = \frac{1}{M} \sum_i^M \langle c_i \rangle, \quad (7.2)$$

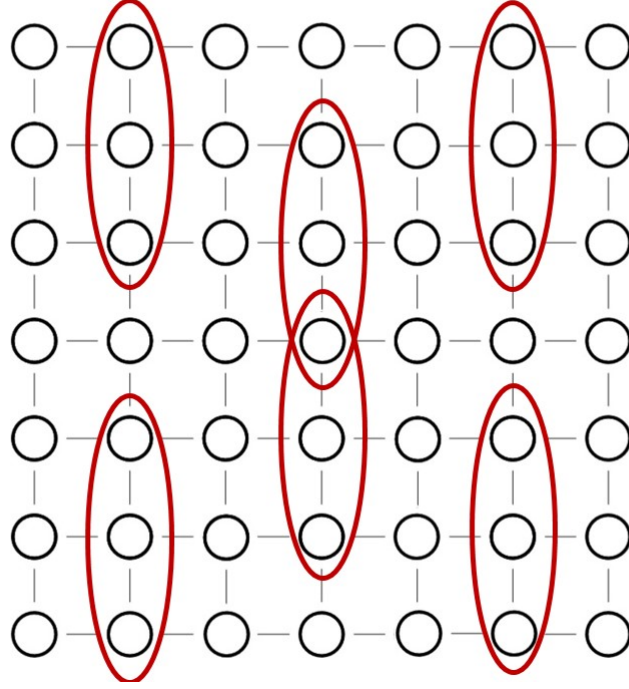


Figura 7.2: Representación esquemática de k -uplas en una red cuadrada para el caso de adsorción de trímeros ($k=3$). Cualquier conjunto de tres sitios consecutivos se define como una k -upla lineal de tamaño 3. En el presente trabajo se consideran solo k -uplas en una única dirección con el objetivo de simular el efecto de la anisotropía. El algoritmo selecciona al azar estas k -uplas e intenta cambiar su estado de ocupación.

$$u = \frac{E}{M} = \frac{1}{M} \langle H \rangle, \quad (7.3)$$

donde $\langle \dots \rangle$ significa promedio sobre la simulación de MC.

Además, para poder aplicar el Método del Máximo del Cumulante es necesario construir histogramas bidimensionales $W_{T,\mu}(N, E)$ a lo largo de la simulación. Se construye un histograma para cada valor de potencial químico en cada simulación a temperatura fija. Los histogramas son necesarios para obtener las curvas del cumulante de Binder en función de μ ,

$$\langle U_L \rangle = 1 - \frac{\langle m \rangle^4}{3 \langle m^2 \rangle^2} \quad (7.4)$$

donde $m = \theta - \langle \theta \rangle$ es el parámetro de orden estándar para las transiciones condensación-evaporación.

Por último, los diagramas de fase son obtenidos a partir de la aproximación de los dos estados [72] y la técnica de Histogram Reweighting de la manera detallada en la sección 5.7.2 y en el capítulo anterior.

Las líneas generales del algoritmo utilizado se detallan a continuación:

Para un dado valor de w , k y L , se generan N_{rep} del sistema bajo estudio donde cada una tiene un valor distinto de potencial químico entre los valores μ_i y μ_f previamente fijados. Se genera una configuración inicial aleatoria para cada réplica y a continuación se selecciona azarosamente una de las N_{rep} . Dentro de la réplica seleccionada se sortea al azar una k -upla lineal y se intenta cambiar el estado de ocupación de la misma. Es decir, si la k -upla sorteada se encuentra vacía, se adsorbe un k -mero con probabilidad $P_{ads} = \min\{1, \exp[-\beta(\Delta H - \mu)]\}$ y si por el contrario la k -upla está ocupada, se intenta desorber el k -mero con probabilidad $P_{des} = \min\{1, \exp[-\beta(\Delta H + \mu)]\}$ donde $\beta = 1/k_B T$ y ΔH es la diferencia entre los hamiltonianos del estado final e inicial. Esta secuencia de adsorción-desorción se repite $M = L \times L$ veces y luego se realiza un paso de intercambio de réplicas: se intercambia la configuración de dos replicas vecinas¹ con probabilidad $P_{rep} = \min\{1, \exp(-\Delta N \Delta \mu)\}$ donde ΔN y $\Delta \mu$ son la diferencia de número de moléculas y la diferencia de potencial químico respectivamente entre las dos réplicas a intercambiar.

Un paso de Monte Carlo (MCs) se define como $L \times L$ intentos de adsorción-desorción por cada réplica, por lo tanto $MCs = L \times L \times N_{rep}$. Las simulaciones fueron corridas típicamente con 4×10^6 MCs, donde la primera mitad se utiliza para garantizar el equilibrio del sistema y la segunda mitad para calcular los promedios de las magnitudes de interés. El número de réplicas utilizado en todas las simulaciones es $N_{rep} = 100$ siendo éste el resultado de un compromiso entre cantidad de intercambios y tiempo de cálculo.

¹Por réplicas vecinas se entiende dos réplicas con potenciales químicos μ_j y μ_{j+1} , siendo $\mu_{j+1} = \mu_j + \Delta \mu$ donde $\Delta \mu = \frac{\mu_f - \mu_i}{N_{rep}}$

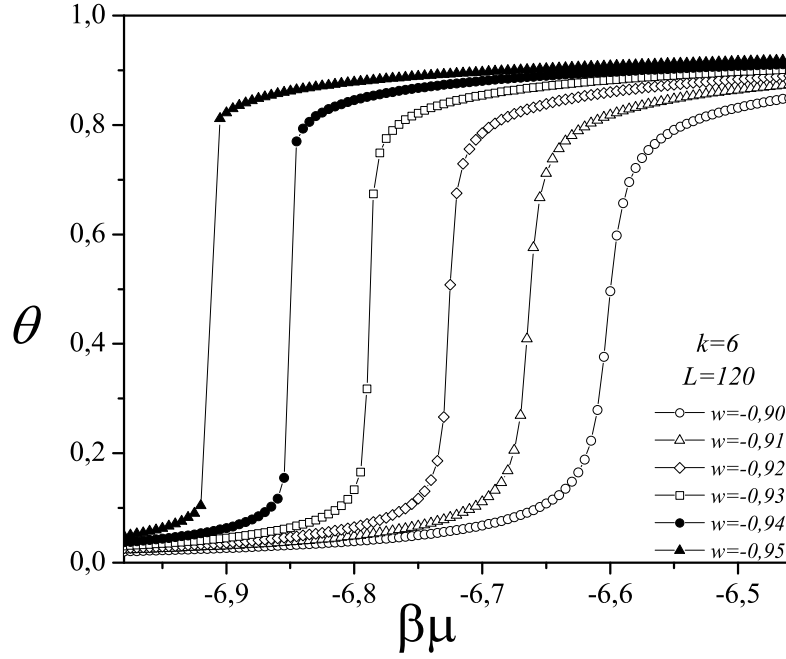


Figura 7.3: Isotermas de adsorción obtenidas a partir de las simulaciones de Monte Carlo. Las isotermas corresponden a k -meros de tamaño $k = 6$ en una red cuadrada de tamaño $M = 120 \times 120$, con diferentes interacciones laterales. Se observa claramente el comportamiento típico de la isoterma cuando el sistema experimenta una transición de fase de primer orden para $w < -0,93$. La simbología está indicada en la figura

7.2.3. Resultados de la simulación

Como ya mencionamos, llevamos a cabo simulaciones de Monte Carlo en el ensamble gran canónico para k -meros rígidos y alineados de distintos tamaños, $2 \leq k \leq 7$. Las dimensiones de las redes cuadradas típicamente utilizadas fueron $L = 10 \times k$, $15 \times k$, $20 \times k$, $25 \times k$, ... y las interacciones laterales se estudiaron en un amplio rango.

Como primera medida analizaremos los resultados con respecto a las isotermas de adsorción y su comportamiento para k fijo, variando la intensidad de la interacción lateral. Puede verse a partir de la Figura 7.3, que a medida que la intensidad de w aumenta, las isotermas se vuelven más verticales y la discontinuidad característica de la transición de condensación se acentúa. De esta manera, podemos ver que las interacciones más intensas o equivalentemente las temperaturas más bajas (recordar que w está expresado en unidades de $k_B T$) favorecen la transición de condensación, como era de esperarse.

Esta transición del tipo *condensación-evaporación* separa, como vimos, la fase diluida de baja densidad o "gas de red" presente a bajos cubrimientos de la fase condensada de alta densidad o "fluido de red" presente para valores más altos del cubrimiento superficial. Esta transición ha sido observada en varios sistemas experimentales [108, 109] y también se ha puesto de manifiesto en cálculos teóricos basados en Matriz de Transferecia [110].

A continuación veremos el comportamiento de las isothermas al aumentar el tamaño del adsorbato con una interacción fija. En la Figura 7.4 puede verse que para w constante, las isothermas se tornan más escarpadas y la discontinuidad se agranda al aumentar k . Este comportamiento evidencia que el valor de la interacción crítica w_c de transición disminuye (en valor absoluto) para adsorbatos más grandes. Además, podemos ver que las isothermas se desplazan hacia valores más negativos del potencial químico al aumentar k y por lo tanto podemos concluir que moléculas más grandes con interacciones atractivas favorecen la adsorción y la formación de la fase condensada.

A partir de los histogramas bidimensionales construidos a lo largo de la simulación y aplicando el Método del Máximo del Cumulante podemos obtener las curvas del cumulante de Binder U_L para cada sistema y encontrar la energía de interacción crítica w_c . En la Figura 7.5, se muestra a modo de ejemplo el cruce de cumulantes para $k = 4$ (Fig. 7.5 (a)) y $k = 3$ (Fig. 7.5 (b)) , donde puede observarse para ambos sistemas un nítido corte entre las curvas del cumulante dando lugar a una determinación precisa de la interacción crítica para ambos sistemas.

Este procedimiento se repitió para todos los sistemas estudiados, es decir para el rango $2 \leq k \leq 7$, obteniendo curvas de similar calidad y los resultados son presentados en la tabla 7.1. El cubrimiento crítico de transición θ_c se obtiene encontrando el punto de inflexión de la isoterma crítica como se explicó en el capítulo anterior.

En la Figura 7.6 hemos representado gráficamente los resultados obtenidos con respecto a la temperatura (Fig. 7.6 (b)) e interacción crítica (Fig. 7.6 (a)), en función del tamaño del adsorbato. Puede verse que la energía de interacción crítica se desplaza

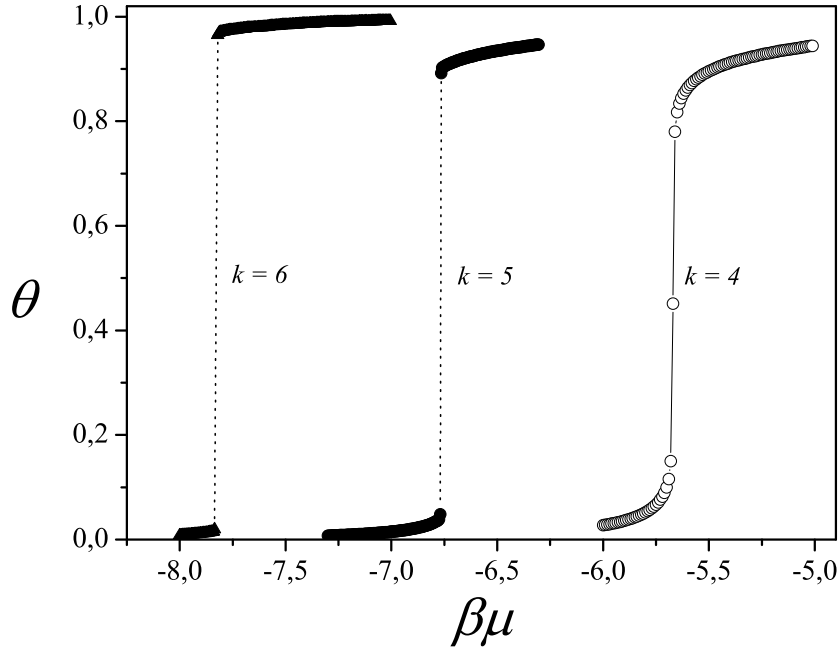


Figura 7.4: Isotermas de adsorción para w fijo ($w = -1, 1$) y diferentes tamaños de k -meros ($k = 4, 5, 6$). Estas isotermas fueron obtenidas a partir de simulaciones de MC en redes cuadradas de tamaño $M = 20k \times 20k$ en cada caso.

hacia valores menos negativos (atracción menos intensa) a medida que aumenta el tamaño de los k -meros adsorbidos. Este gráfico confirma la observación realizada con respecto al comportamiento de las isotermas en la gráfica 7.4 y una explicación de esta tendencia es la siguiente:

Cuando el sistema se encuentra en su fase de alta densidad o fase "condensada", los k -meros son adsorbidos formando islas o clusters compactos como se muestra en la Figura 7.7. Es fácil ver que al aumentar el tamaño de las moléculas, aumenta el número de interacciones entre vecinos y por lo tanto se requiere menos energía para la formación de esta fase. Por lo tanto al aumentar k , la fase "condensada" se vuelve cada vez más estable y como consecuencia, la energía de interacción crítica disminuye (en valor absoluto). Por lo tanto, la temperatura crítica T_c aumenta con k como se ve en la Figura 7.6 (b) donde se han representado las variables en ejes logarítmicos.

Se encontró que existe una funcionalidad del tipo ley de potencias entre T_c y k dada

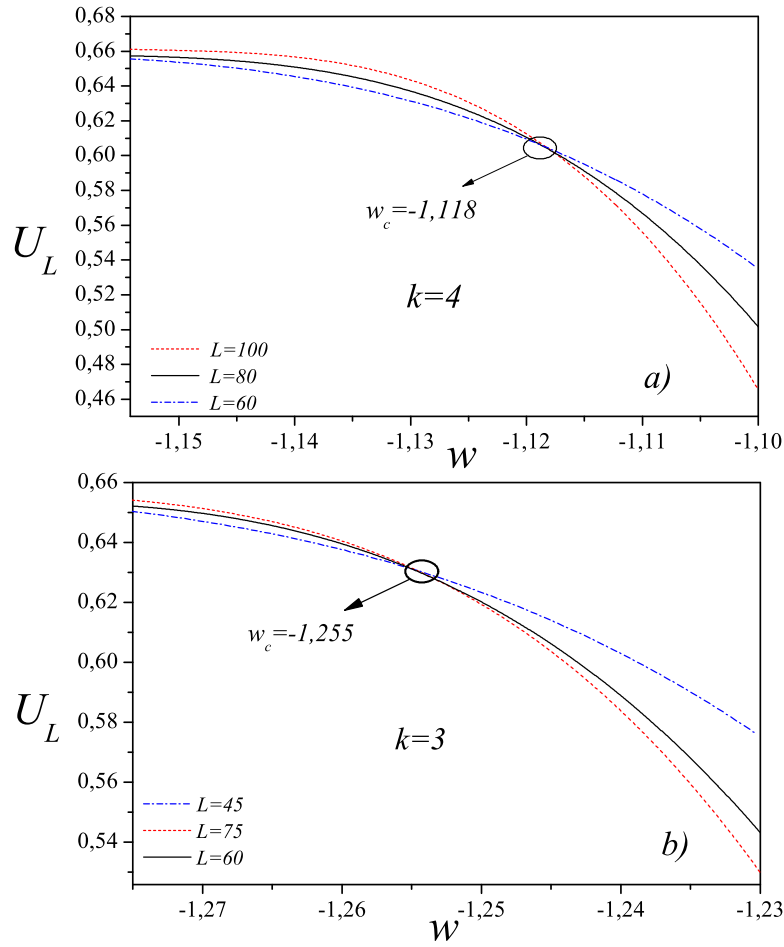


Figura 7.5: Determinación de la interacción crítica w_c para $k = 4$ (a) y $k = 3$ (b), a partir del cruce de las curvas del cumulante de Binder para distintos tamaños de sistema obtenidas mediante el MCM. Los valores encontrados son $w_c = -1,118$ para $k = 4$ y $w_c = -1,255$ para $k = 3$, y por lo tanto las temperaturas de transición encontradas son $T_c = 1/w_c = 0,894$ y $T_c = 0,796$ respectivamente.

por : $T_c \sim k^{0,4}$. Esta relación es la misma que la reportada para el caso de la adsorción isotrópica de k -meros atractivos [37].

Los valores obtenidos para el cubrimiento crítico de transición θ_c se han graficado en función de k en la Figura 7.8. Como podemos ver, el cubrimiento crítico es una función monótonamente decreciente del tamaño del k -mero dado que, como ya mencionamos, la fase condensada es energéticamente más estable para moléculas más grandes y por lo tanto se necesitan menos moléculas (menos densidad) para formar dicha fase a medida que aumenta k . Este comportamiento puede explicarse a partir del caso de la adsorción de monómeros, el cual puede ser resuelto de manera exacta; en éste, el

k	w_c	T_c	θ_c
2	-1,44	0,694	0,485
3	-1,255	0,796	0,465
4	-1,118	0,894	0,457
5	-1,01	0,99	0,452
6	-0,94	1,064	0,448
7	-0,88	1,136	0,445

Cuadro 7.1: Resultados obtenidos mediante el MCM para la temperatura crítica de transición T_c , interacción crítica w_c y cubrimiento crítico θ_c para todos los tamaños de k -meros estudiados.

cubrimiento crítico es $\theta_c = 0,5$ y se obtiene mediante argumentos de simetría a partir de la equivalencia estadística entre sitio vacío y partícula. Cuando pasamos al siguiente sistema en orden creciente de tamaño de adsorbato, el caso de dímeros ($k = 2$), tenemos el primer sistema con múltiple ocupación de sitio donde la simetría *partícula-vacancia* se rompe y por lo tanto se espera que el cubrimiento crítico sea menor que para el caso de $k = 1$. Aumentando aún más el tamaño, para k -meros más grandes, el cubrimiento crítico se desplaza hacia valores menores.

Por último, analizaremos las características de los diagramas de fases para los distintos tamaños de k -meros. Dichos diagramas son obtenidos mediante la aproximación de los dos estados, haciendo uso de la técnica de HR y por supuesto, a partir de los histogramas extraídos de las simulaciones. La Figura 7.9 muestra el comportamiento de fases para k -meros de tamaño $k = 5, 6, 7$. A partir de estos diagramas puede verse claramente que la línea de coexistencia divide tres zonas distintas; la zona de la fase diluida o de "gas de red" presente a bajos cubrimientos, la zona de coexistencia de fases a cubrimientos intermedios y la zona de la fase condensada o de "fluido de red" a altos cubrimientos donde los k -meros se adsorben formando islas compactas. La Figura 7.9 muestra que el máximo de la curva de coexistencia aumenta con el tamaño del adsorbato, evidenciando que la formación de la fase condensada se ve favorecida para k -meros de tamaños más grandes. Esta última afirmación está de acuerdo con las observaciones realizadas en referencia al comportamiento de las isothermas en la Figura 7.4.

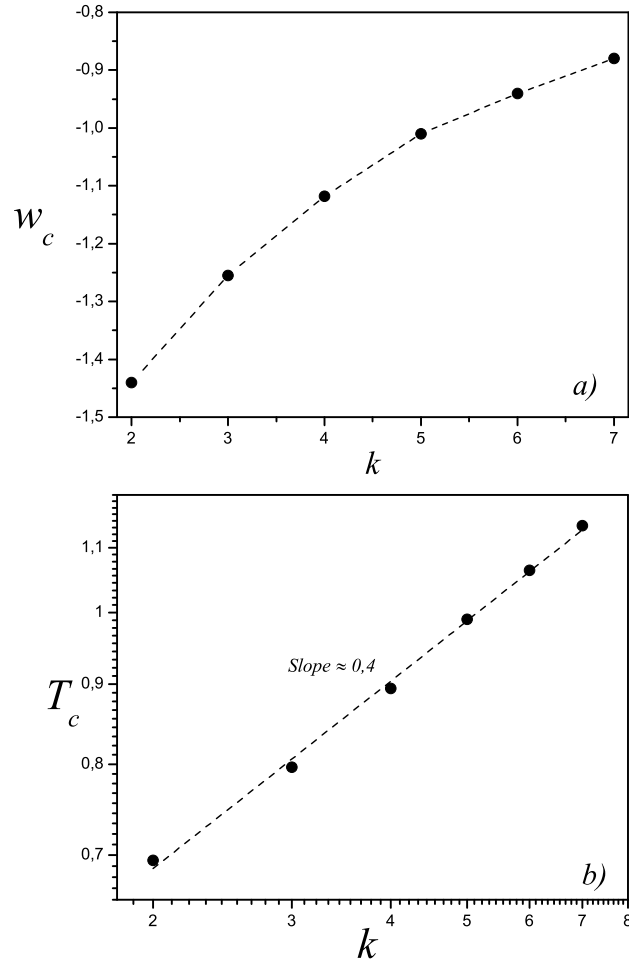


Figura 7.6: Resultados de las simulaciones y el MMC con respecto a la interacción crítica w_c (a) y la temperatura crítica T_c (b) (ejes logarítmicos) en función del tamaño del k -mero.

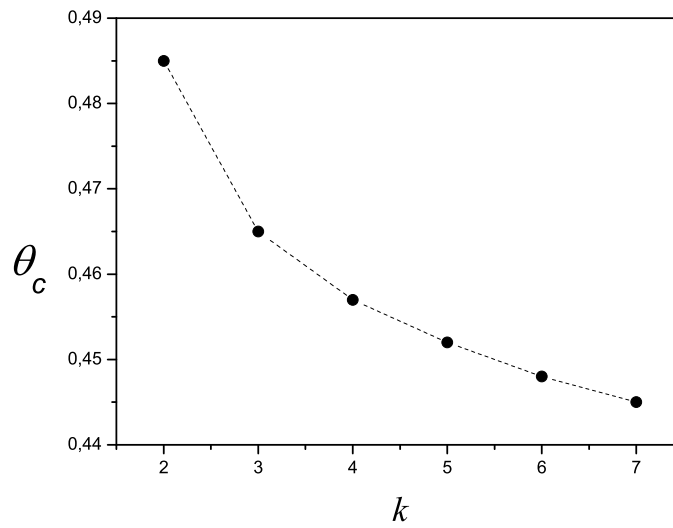


Figura 7.8: Cubrimiento crítico en función del tamaño del k -mero, obtenido a partir de las simulaciones de Monte Carlo y el método del máximo del cumulante.

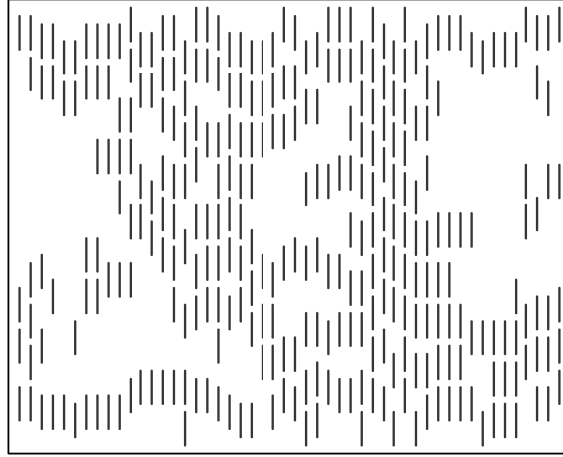


Figura 7.7: Snapshot obtenida directamente de las simulaciones de MC. La imagen corresponde a la configuración de equilibrio de un sistema de pentámeros ($k = 5$) alineados, adsorbidos sobre una red cuadrada de tamaño $M = 50 \times 50$ con interacciones atractivas $w = -1,115$ y para un potencial químico de $\mu = -6,17$.

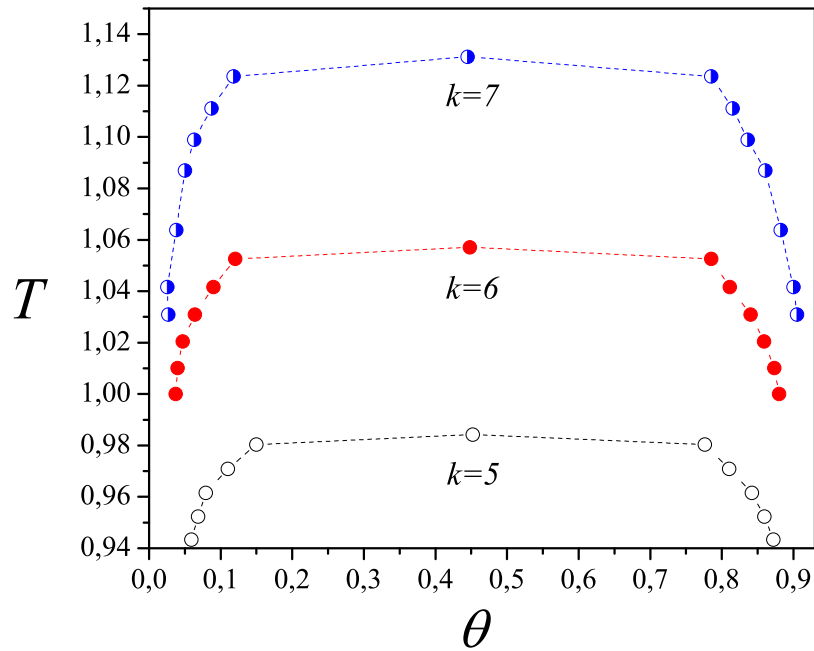


Figura 7.9: Diagramas de fase temperatura-cubrimiento ($T-\theta$) obtenidos mediante simulación de MC para $k = 5, 6, 7$.

7.3. Aproximación analítica y comparación entre los resultados teóricos y las simulaciones

Como mencionamos en la introducción, hemos desarrollado una aproximación analítica basada en la teoría de campo medio que permite describir la fase nemática de un sistema bidimensional de adsorción de k -meros con interacción a primeros vecinos. Esta aproximación se ha denominado NMF por sus siglas en inglés (Nematic Mean Field approximation). Esta sección está dedicada a describir y presentar dicha aproximación así como también comparar los resultados que ésta arroja con aquellos obtenidos mediante simulaciones de MC. Esta comparación es importante porque en parte da soporte a los resultados de las simulaciones ya que no existen resultados previos en la literatura.

7.3.1. Aproximación analítica para la fase Nemática (NMF)

Para el desarrollo de esta aproximación vamos a considerar el caso especial de un sistema de N k -meros adsorbiéndose paralelos unos a otros sobre redes cuadradas (de lado L) compuestas por $M = L \times L$ sitios adsorptivos y donde cada k -mero adsorbido interactúa a través de cada una de sus unidades con sus primeros vecinos con energía de interacción w . El objetivo de este desarrollo teórico es encontrar una expresión para la energía libre de Helmholtz por sitio f_{nem} para este sistema particular, de la cual podremos derivar todos los observables termodinámicos necesarios.

Consideremos en primer lugar un sistema bidimensional, nemático y sin interacciones ($w = 0$). Al no haber energía de interacción, no hay ningún tipo de conexión o de vínculo entre las diferentes "filas" de k -meros adsorbidos y por lo tanto este sistema 2D es equivalente a una colección de sistemas unidimensionales (también sin interacción), dando por resultado que la entropía por sitio ($s = S/M$) del sistema 2D nemático debe ser igual a la del sistema 1D, es decir $s_{1D(w=0)} = s_{nem(w=0)}$. En la Figura 7.10 puede apreciarse una representación esquemática de esta comparación.

Cuando al sistema bidimensional le añadimos interacciones laterales entre los adsor-

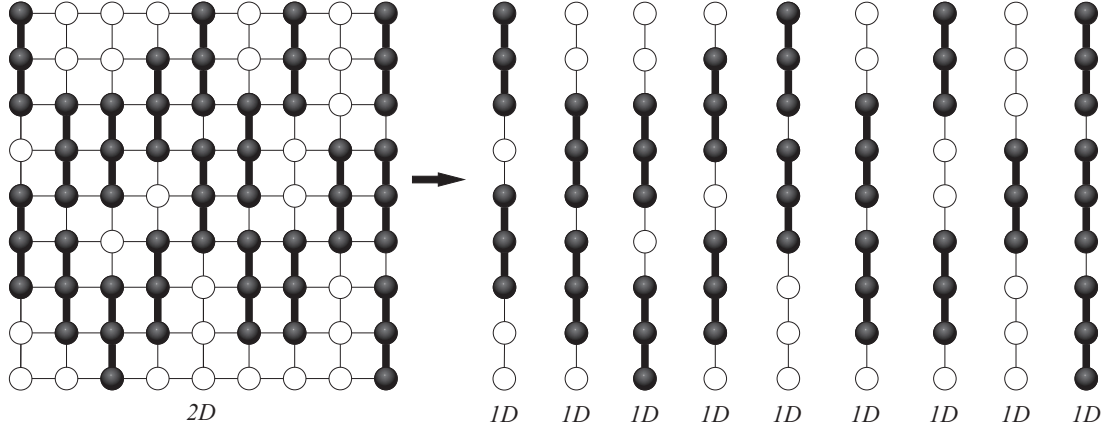


Figura 7.10: Representación esquemática de la equivalencia entre un sistema de k -meros nemático en 2D sin interacciones y una colección de sistemas unidimensionales. En el caso de la figura se muestran sistemas de adsorción de trímeros ($k = 3$).

batos la equivalencia con el sistema en 1D previamente mencionada desaparece y por lo tanto la igualdad entre sus entropías por sitio deja de ser válida. Sin embargo para el desarrollo de esta aproximación analítica vamos a asumir que las entropías siguen siendo iguales en presencia de interacciones de baja intensidad. Esta es la principal aproximación de este desarrollo, es decir vamos a considerar que

$$s_{1D} \approx s_{nem} \quad \text{para } w \text{ pequeños.} \quad (7.5)$$

Como es bien conocido el sistema de adsorción de k -meros interactuantes en una dimensión puede ser resuelto de manera exacta [14] y se puede encontrar una expresión para la energía libre por sitio unidimensional f_{1D} ,

$$\begin{aligned} \beta f_{1D} = & \beta w \left(\frac{\theta}{k} - \alpha \right) - \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} - (1 - \theta) \ln(1 - \theta) + 2\alpha \ln \alpha \\ & + \left(\frac{\theta}{k} - \alpha \right) \ln \left(\frac{\theta}{k} - \alpha \right) + (1 - \theta - \alpha) \ln(1 - \theta - \alpha) + \beta \theta U_0 \end{aligned} \quad (7.6)$$

donde,

$$\alpha = \frac{2\theta(1 - \theta)}{k \left[1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta + b \right]} \quad (7.7)$$

y

$$b = \left\{ \left[1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \right]^2 - \frac{4A}{k} (\theta - \theta^2) \right\}^{1/2} \quad (7.8)$$

Por otro lado, a partir de la definición termodinámica podemos escribir la energía libre para el sistema bidimensional nemático f_{nem} de la siguiente manera,

$$\beta f_{nem} = \beta u_{nem} - \frac{s_{nem}}{k_B} \quad (7.9)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, u_{nem} es la energía por sitio y s_{nem} la entropía por sitio de la fase nemática en dos dimensiones. Ahora, aplicando la aproximación dada por la ecuación (7.5) podemos escribir,

$$\beta f_{nem} \approx \beta u_{nem} - \frac{s_{1D}}{k_B} \quad (7.10)$$

y dado que por definición $\beta f_{1D} = \beta u_{1D} - \frac{s_{1D}}{k_B}$ podemos despejar s_{1D} y reemplazarlo en la expresión anterior; de esta manera,

$$\beta f_{nem} \approx \beta(u_{nem} - u_{1D}) + \beta f_{1D} \quad (7.11)$$

Así hemos obtenido una expresión para la energía libre de la fase nemática en 2D que contiene un término exacto (f_{1D}) y un término energético (a determinar) que involucra las energías por sitio del sistema 1D y del 2D nemático. Para encontrar una expresión para este término energético debemos hallar qué representa la diferencia entre las energías del sistema 2D nemático y del sistema 1D. En el caso bidimensional las energías que intervienen son la energía de adsorción entre el adsorbato y la superficie y la energía de interacción del k -mero con sus vecinos laterales y sus vecinos de los extremos (o interacción *cabeza-cabeza*). En el sistema 1D también está presente la energía adsorbato-superficie y la energía de interacción a primeros vecinos de cada k -mero, pero al no tener vecinos laterales la única contribución a esta energía viene dada por

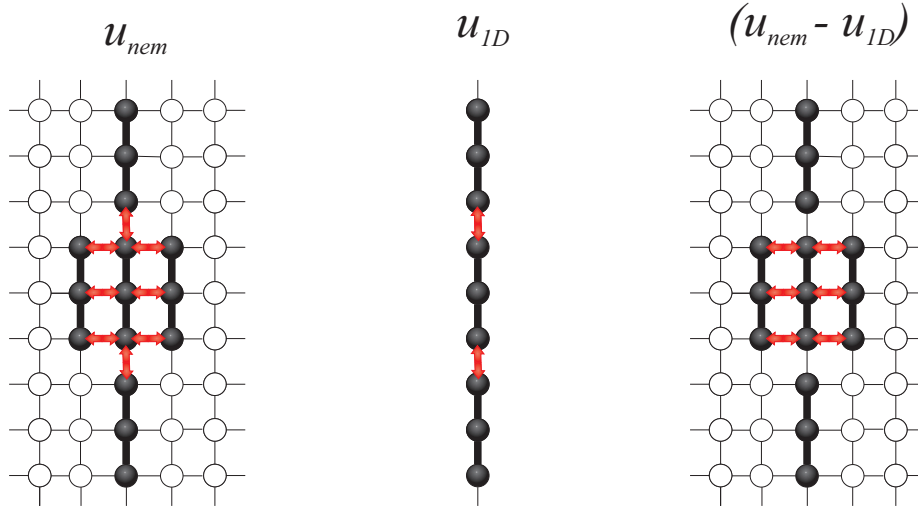


Figura 7.11: Representación de la interacción a primeros vecinos entre k -meros adsorbidos (flecha roja) para el caso bidimensional en su fase nemática y para el caso 1D. Resulta evidente de la figura que la diferencia energética entre estos dos sistemas ($u_{nem} - u_{1D}$) representa solo la interacción "lateral".

la interacción *cabeza-cabeza* con los vecinos en sus extremos. De esta manera, podemos concluir que el término ($u_{nem} - u_{1D}$) representa solamente la energía de interacción "lateral" de los k -meros con sus vecinos más cercanos (ver Figura 7.11).

Este término energético lo calcularemos haciendo uso de una generalización de la aproximación de Bragg-Williams. De acuerdo a esta aproximación, la energía media de interacción puede ser calculada como $\overline{N}_{11}w$ donde \overline{N}_{11} representa el número medio de pares de sitios primeros vecinos ocupados en la red y w es la energía de interacción entre cada segmento de k -meros vecinos. Dada su definición, \overline{N}_{11} es calculado de la siguiente manera,

$$\overline{N}_{11} = \frac{1}{2}(n^\circ k\text{-meros}).(n^\circ \text{ de vecinos}).(\text{probabilidad de ocupación}) \quad (7.12)$$

De manera general, el número de sitios primeros vecinos de un k -mero lineal de tamaño k en una red de conectividad c viene dado por, $k(c - 2) + 2$ donde $k(c - 2)$ es la suma de los vecinos "laterales" de cada unidad del k -mero a lo que hay que sumarle en todos los casos los 2 vecinos de los extremos o las cabezas del mismo. En este caso

sólo nos interesan los vecinos "laterales" ya que, como fue deducido anteriormente, $(u_{nem} - u_{1D})$ representa la energía de interacción "lateral" de los k -meros con sus vecinos más cercanos. Entonces el número de vecinos que entra en juego en la ecuación (7.12) es $\lambda = k(c - 2)$ y dado que estamos estudiando redes cuadradas (conectividad $c = 4$) tenemos que

$$\lambda = 2k \quad (7.13)$$

La probabilidad de ocupación está directamente relacionada con el cubrimiento superficial, $\theta = \frac{kN}{M}$ donde N es el número de k -meros adsorbidos y M el número de sitios de la red. Reemplazando estos valores en la ecuación (7.12) obtenemos,

$$\bar{N}_{11} = \frac{1}{2}(N)(2k)\left(\frac{kN}{M}\right) \quad (7.14)$$

$$\bar{N}_{11} = \frac{k^2 N^2}{M} \quad (7.15)$$

Por lo tanto, la energía media queda expresada como $U = \bar{N}_{11}w = w\frac{k^2 N^2}{M}$, y recordando que el término energético $(u_{nem} - u_{1D})$ es la energía lateral *por sitio*, tenemos que

$$(u_{nem} - u_{1D}) = \frac{U}{M} = w\frac{k^2 N^2}{M^2} = w\theta^2 \quad (7.16)$$

Una vez calculado este término energético, resta reemplazarlo en la ecuación (7.11) para obtener una expresión de la energía libre de Helmholtz para la fase nemática de k -meros lineales adsorbidos en redes cuadradas,

$$f_{nem} \cong w\theta^2 + f_{1D} \quad (7.17)$$

Así, hemos obtenido una expresión analítica para la energía libre de nuestro sistema de interés en función de θ , w y k a partir de la cual podemos derivar cualquier otro

observable termodinámico y compararlo con los resultados de las simulaciones de Monte Carlo.

7.3.2. Comparación entre los resultados teóricos y las simulaciones de MC

A continuación nos proponemos realizar una contrastación entre los resultados teóricos que arroja la aproximación analítica desarrollada en la sección anterior con aquellos obtenidos vía simulaciones computacionales. Como primera medida, analizaremos los resultados pertinentes a las isothermas de adsorción. Las isothermas teóricas (cubrimiento superficial en función de potencial químico) se obtienen a partir de la conocida relación $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$, donde F es la energía libre de Helmholtz y N el número de moléculas. Dado que $\theta = \frac{kN}{M}$ y $\frac{F_{nem}}{M} = f_{nem}$, las isothermas se obtienen a partir de la siguiente relación,

$$\mu(\theta) = k \left(\frac{\partial f_{nem}}{\partial \theta} \right), \quad (7.18)$$

donde f_{nem} viene dada por la expresión encontrada anteriormente en la ecuación (7.17). En la Figura 7.12 se muestra el comportamiento de las isothermas teóricas obtenidas a partir de esta relación para diferentes tamaños de k -meros con un valor fijo de interacción lateral ($w = -0,6$). Resulta evidente a partir de esta figura que los sistemas de tamaño $k = 5, 6, 7$ experimentan, para esta intensidad de interacción, una transición de fase de primer orden evidenciada por el "loop" característico que presentan sus isothermas. Es necesario aclarar que esta transición de fase del tipo condensación-evaporación no es exclusiva para estos tamaños de adsorbatos sino que simplemente para los tamaños más pequeños en la Figura 7.12 la interacción crítica w_c tiene un valor más elevado que el mostrado en la figura. Puede deducirse de lo anterior y del hecho que el "loop" se vuelve más pronunciado, que w_c disminuye (interacciones menos atractivas) a medida que aumenta el tamaño del k -mero. También puede verse cómo las isothermas se trasladan hacia valores menores del potencial químico al aumentar k ,

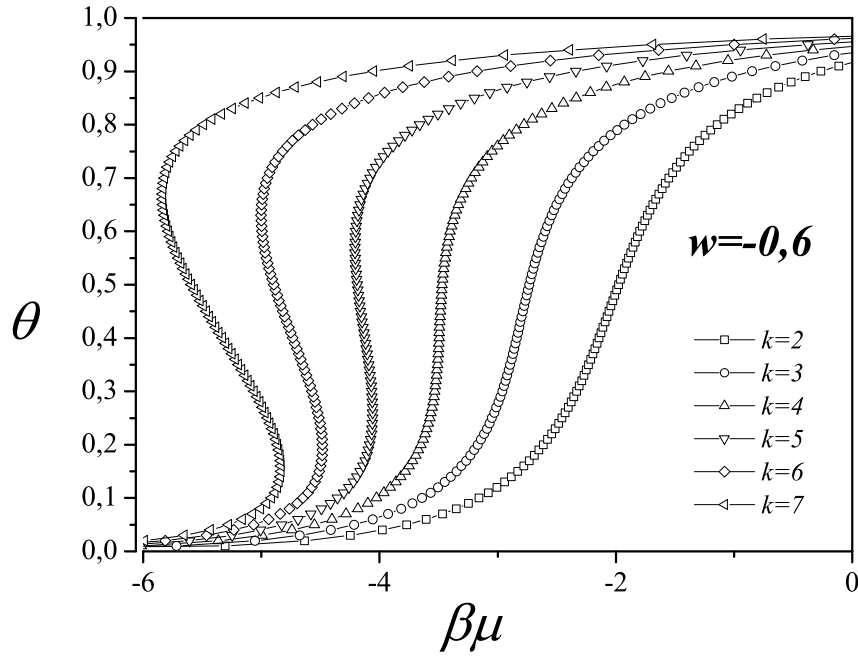


Figura 7.12: Isothermas teóricas obtenidas a partir de la ecuación (7.18) para $2 \leq k \leq 7$ y un valor fijo de interacción lateral $w = -0,6$.

ya que partículas más grandes con interacciones atractivas favorecen la adsorción.

En la Figura 7.13 se comparan algunas isothermas teóricas (NMF) con sus pares obtenidas directamente de las simulaciones de MC para k fijo ($k = 4$) y varias interacciones laterales, mostrando un buen acuerdo cualitativo entre los dos enfoques a pesar del "loop" característico mencionado previamente. Puede verse, que a medida que aumenta la intensidad de la interacción las isothermas simuladas se tornan más empinadas y el "loop" de las curvas teóricas se vuelva más pronunciado; esto está de acuerdo con el hecho de que interacciones más atractivas, o equivalentemente temperaturas más bajas, favorecen la transición de fase de condensación. También se puede apreciar el perfecto acuerdo entre las dos isothermas en ausencia de interacciones ya que en este caso, la energía libre por sitio del sistema nemático en 2D es equivalente a la del sistema unidimensional exactamente resoluble. Este hecho es de importancia práctica ya que es una herramienta para testear los resultados de las simulaciones.

A continuación realizaremos una comparación entre los resultados teóricos y simulados relacionados con el punto crítico de la transición de fase de condensación. Es decir,

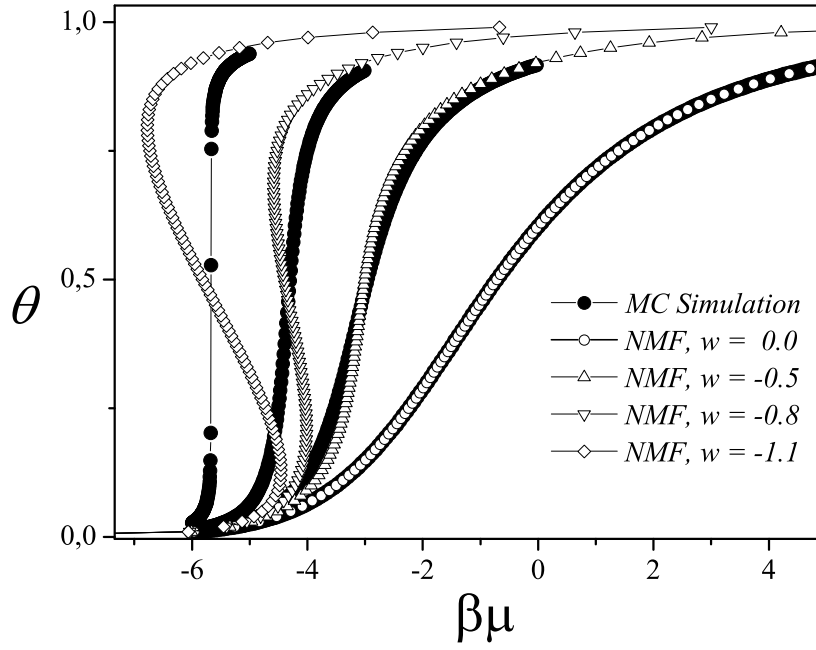


Figura 7.13: Comparación entre isothermas simuladas y teóricas para la adsorción de tetrámeros ($k = 4$) en redes cuadradas de tamaño 80×80 para distintos valores de interacción lateral.

contrastaremos los valores obtenidos en ambos casos para la interacción crítica de transición w_c , la temperatura crítica T_c , el cubrimiento crítico θ_c y su comportamiento en función del tamaño del adsorbato.

Para obtener el punto crítico (T_c y θ_c) de la transición de condensación a partir de la aproximación NMF hacemos uso del hecho que la isoterma crítica presenta un punto de inflexión con pendiente infinita justo en el cubrimiento crítico, tal como fue explicado en el capítulo 6. Por lo tanto, el punto crítico teórico se obtiene satisfaciendo simultáneamente las siguientes condiciones,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta} \right)_{w=w_c; \theta=\theta_c} = 0 \quad y \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \theta^2} \right)_{w=w_c; \theta=\theta_c} = 0, \quad (7.19)$$

donde $\mu(\theta)$ viene dada por la ecuación (7.18).

Los resultados teóricos obtenidos a partir de la relación anterior para la interacción crítica w_c en función del tamaño del k -mero se comparan con los obtenidos mediante las simulaciones de MC y el método del máximo del cumulante en la Figura 7.14. Puede

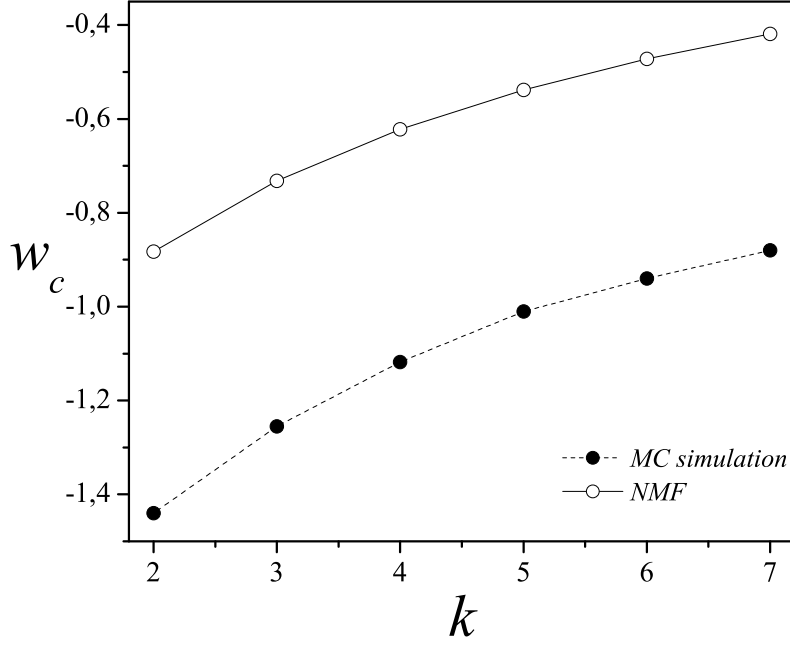


Figura 7.14: Resultados teóricos y de simulación para la interacción crítica de transición w_c en función del tamaño del k -mero.

verse como, a pesar de no corresponder con los valores exactos, los resultados teóricos reproducen adecuadamente el comportamiento general encontrado en las simulaciones. Es decir, en ambos casos se ve la misma tendencia donde la interacción crítica se desplaza hacia valores menos negativos al aumentar el tamaño del adsorbato.

En cuanto al comportamiento de la temperatura crítica T_c (Figura 7.16) y el cubrimiento crítico θ_c (Figura 7.15) obtenidos de manera teórica, se observan características similares a lo dicho con respecto a la figura anterior. Es decir, la aproximación analítica presenta un aceptable acuerdo cualitativo con los resultados de MC, mostrando comportamientos similares en función del tamaño del k -mero, aunque no logra reproducir con precisión los valores exactos de estas cantidades. A partir de estas dos últimas figuras puede verse también, que la diferencia entre los dos enfoques (NMF y MC) se agranda a medida que crece el valor de k . Esto se da así porque mientras más grande

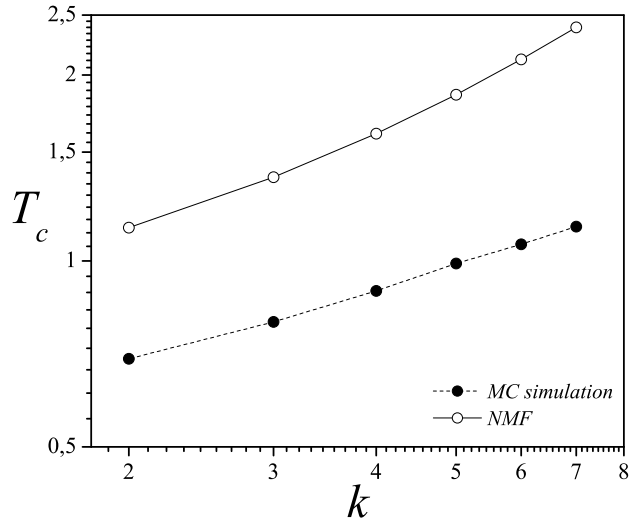


Figura 7.16: Temperatura crítica de transición en función del tamaño del k -mero (en ejes logarítmicos). Comparación entre los resultados teóricos obtenidos a partir de la NMF y los que arrojan las simulaciones de MC . La simbología está indicada en la figura.

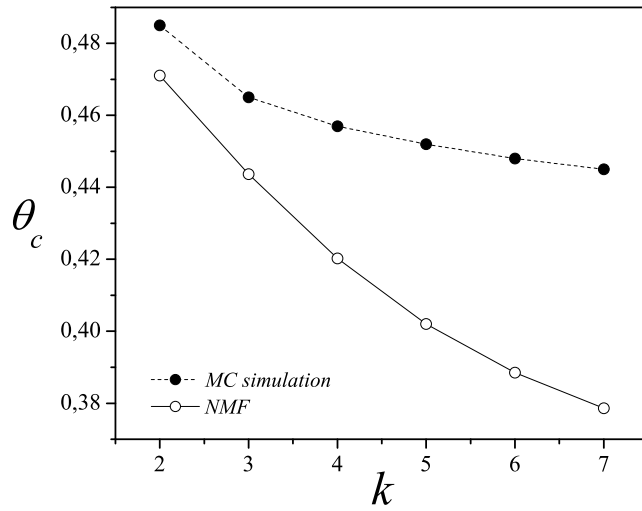


Figura 7.15: Cubrimiento crítico θ_c de transición en función del tamaño del adsorbato k . Comparación entre resultados teóricos y simulados. Puede verse que a mayor tamaño del adsorbato mayor diferencia existe entre los dos enfoques.

sea el tamaño del k -mero, mayor será la diferencia entre la entropía por sitio de ese sistema con respecto a la entropía por sitio del sistema unidimensional (recordar que la principal aproximación de la NMF es que $s_{1D} \approx s_{nem}$).

7.3.3. Conclusiones

En este capítulo hemos presentado un trabajo en donde se logró aplicar con éxito el Método del Máximo del Cumulante, desarrollado en el capítulo 6 , al estudio de sistemas anisotrópicos de adsorción-desorción de k -meros atractivos de diferentes tamaños sobre sustratos bidimensionales. Los resultados obtenidos a partir de las simulaciones de Monte Carlo fueron validados mediante una aproximación analítica desarrollada con el objetivo de describir la fase nemática de dichos sistemas. Esta aproximación fue construida combinando la expresión exacta de la energía libre de Helmholtz para un sistema unidimensional de k -meros atractivos y una generalización de la aproximación de Bragg-Williams para la múltiple ocupación de sitio.

A partir de los resultados obtenidos se encontró que los sistemas estudiados presentan una transición de fase del tipo *condensación-evaporación* para temperaturas menores que cierta temperatura crítica (al igual que en el caso isotrópico). Esta transición se evidencia con el "salto" o discontinuidad que presentan las isothermas de adsorción obtenidas mediante las simulaciones de MC. Por medio de la aplicación del MCM se logró determinar la temperatura crítica T_c de transición (y la interacción crítica w_c) para cada tamaño de adsorbato entre $k = 2$ y $k = 7$ y también se calculó el cubrimiento crítico θ_c para cada sistema.

El comportamiento encontrado para la temperatura crítica en función del tamaño del k -mero es el de una ley de potencias, $T_c \sim k^{0.4}$, siendo ésta una función monótonamente creciente del tamaño del adsorbato. Esta funcionalidad es la misma que la encontrada en el caso isotrópico [37] y puede ser explicada en términos de la energía de interacción w de la siguiente manera: en la fase condensada o de alta densidad (para cubrimientos altos) los k -meros se adsorben formando islas compactas, de tal manera que la energía necesaria para quitar un k -mero de esta configuración es $[2(c-1) + (k-2)(c-2)]w$; para el caso de redes cuadradas ($c = 4$) esta energía es $(2k+2)w$ donde se ve claramente que a medida que k aumenta, la fase condensada se vuelve cada vez más estable y por lo tanto la temperatura crítica se desplaza hacia

valores mayores.

En cuanto al cubrimiento crítico de transición θ_c , tanto los resultados de MC como los teóricos muestran que éste decrece al aumentar el tamaño del k -mero. Al pasar de monómeros ($k = 1$) a especies poliatómicas con múltiple ocupación de sitio (k -meros), la equivalencia estadística entre vacancia (sitio vacío) y partícula desaparece y por lo tanto es esperable que el cubrimiento crítico decrezca del valor obtenido para monómeros, $\theta_c = 0,5$, a medida que k aumenta.

La aproximación analítica desarrollada (NMF) muestra buenos resultados cualitativos al ser comparada con las simulaciones de Monte Carlo. La misma logra reproducir la tendencia general del comportamiento de estos sistemas, lo que nos permitió validar y soportar los resultados obtenidos a partir de las simulaciones de Monte Carlo.

Por último, podemos decir que el Método del Máximo del Cumulante fue aplicado con éxito al estudio de las fases de un sistema de adsorción de k -meros interactuantes. De esta manera el método se presenta como una valiosa herramienta a la hora de estudiar sistemas de adsorción en presencia de transiciones de fase. Esto es importante ya que la complejidad inherente de estos sistemas de partículas no-esféricas hace muy difícil un estudio teórico de los mismos, siendo las simulaciones computacionales junto con los distintos métodos derivados de ellas, las herramientas más utilizadas y efectivas. Por lo tanto el desarrollo de nuevos métodos y técnicas para la determinación de las propiedades de estos sistemas es una tarea de importante valor y de permanente crecimiento.

Capítulo 8

Bases y Fundamentos Teóricos del Método del Máximo del Cumulante

8.1. Introducción

En el capítulo 6 presentamos el desarrollo de un método que permite determinar el punto crítico de la transición de condensación-evaporación que se presenta en monocapas adsorbidas de moléculas lineales y rígidas, a partir de simulaciones de Monte Carlo en el ensamble Gran Canónico. Esta técnica, denominada Método del Máximo del Cumulante (MCM por sus siglas en Inglés), fue testeada en un sistema de monómeros atractivos adsorbidos sobre redes cuadradas, en el cual el punto crítico puede ser determinado de manera exacta. Luego de esta comprobación, que evidenció la validez y también la gran precisión del método, el mismo fue aplicado al estudio de la transición de fase de condensación de un sistema bidimensional de dímeros atractivos, logrando mejorar y corregir datos previos en la literatura. El MCM mostró ser una herramienta muy valiosa en la determinación y estudio de transiciones de fase en los modelos de gas de red.

Luego, en el capítulo 7 presentamos los detalles de un trabajo en donde el MCM se aplicó con éxito al estudio de un sistema de k -meros atractivos adsorbidos sobre

redes cuadradas en presencia de anisotropía. El método nos permitió determinar la temperatura crítica (T_c) y el cubrimiento crítico (θ_c) de transición para k -meros de distintos tamaños y encontrar el comportamiento de estas cantidades en función de k .

El MCM se desarrolló como una combinación de la técnica de Histogram Reweighting y las propiedades del cumulante de cuarto orden de Binder. El funcionamiento del método está basado en una observación fundamental: *el máximo de la curva del cumulante de Binder (en función del potencial químico) para una determinada temperatura y el punto de inflexión de la isoterma correspondiente se producen simultáneamente para el mismo valor de potencial químico (μ^*)*. Si bien anteriormente se puso en evidencia el correcto funcionamiento y la precisión del método, y además se verificó la relación mencionada entre el punto de inflexión y el cumulante para diversos sistemas, la misma no ha sido demostrada analíticamente. El objetivo del trabajo presentado en este capítulo es proveer una explicación en este sentido. Con este propósito, presentamos un desarrollo matemático basado en modelar la función de distribución del cubrimiento superficial $f(\theta)$ como una función bimodal compuesta por una combinación lineal de dos funciones mono-modales normalizadas. Los resultados obtenidos a partir de esta formulación muestran que el método es de carácter general y puede ser aplicado correctamente a cualquier sistema *condensación-evaporación* o a cualquier sistema cuya función de distribución posea las características atribuidas a $f(\theta)$. Para probar esta generalidad, realizamos estudios basados en simulaciones de Monte Carlo sobre cuatro sistemas distintos: k -meros lineales adsorbidos sobre redes cuadradas y redes triangulares, k -meros tortuosos en forma de "S" sobre redes cuadradas y adsorbatos de forma cuadrada o baldosas de tamaño $k \times k$ (k^2 -meros) adsorbidos en redes cuadradas.

8.2. Teoría: Relación entre el máximo del cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma

En esta sección presentaremos un desarrollo matemático que permite mostrar que la observación clave del Método del Máximo del Cumulante, es decir que el máximo de la curva del cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma se producen para el mismo valor de potencial químico, se cumple para todo sistema del tipo *condensación-evaporación*.

Primero estudiaremos el caso de un sistema finito y luego extenderemos los resultados hacia el límite termodinámico para verificar su validez.

8.2.1. Sistema Finito

Como vimos en los capítulos 6 y 7, la función de distribución del cubrimiento superficial para sistemas finitos del tipo condensación-evaporación es una función bimodal con sus picos centrados alrededor de θ_g y θ_l donde θ_g y θ_l representan el cubrimiento promedio de la fase diluida o "gaseosa" y la fase condensada o "líquida" respectivamente. En la figura 8.1 podemos ver el comportamiento típico de esta función de distribución para distintos valores de potencial químico.

Dado este comportamiento característico, para nuestro desarrollo supondremos una función de distribución $f(\theta)$ con las siguientes características:

- La función $f(\theta)$ es una función bimodal compuesta por una combinación lineal de dos funciones normalizadas $g_1(\theta)$ y $g_2(\theta)$ cuyos valores medios son θ_1 y θ_2 respectivamente.
- Las funciones $g_1(\theta)$ y $g_2(\theta)$ son distribuciones mono-modales y son simétricas entre sí con respecto al punto medio $(\theta_1 + \theta_2)/2$. Es decir, $g_1(\theta)$ y $g_2(\theta)$ representan las distribuciones de la fase "gaseosa" y "líquida" respectivamente.
- Por último, supondremos que no existe ningún tipo de solapamiento entre $g_1(\theta)$

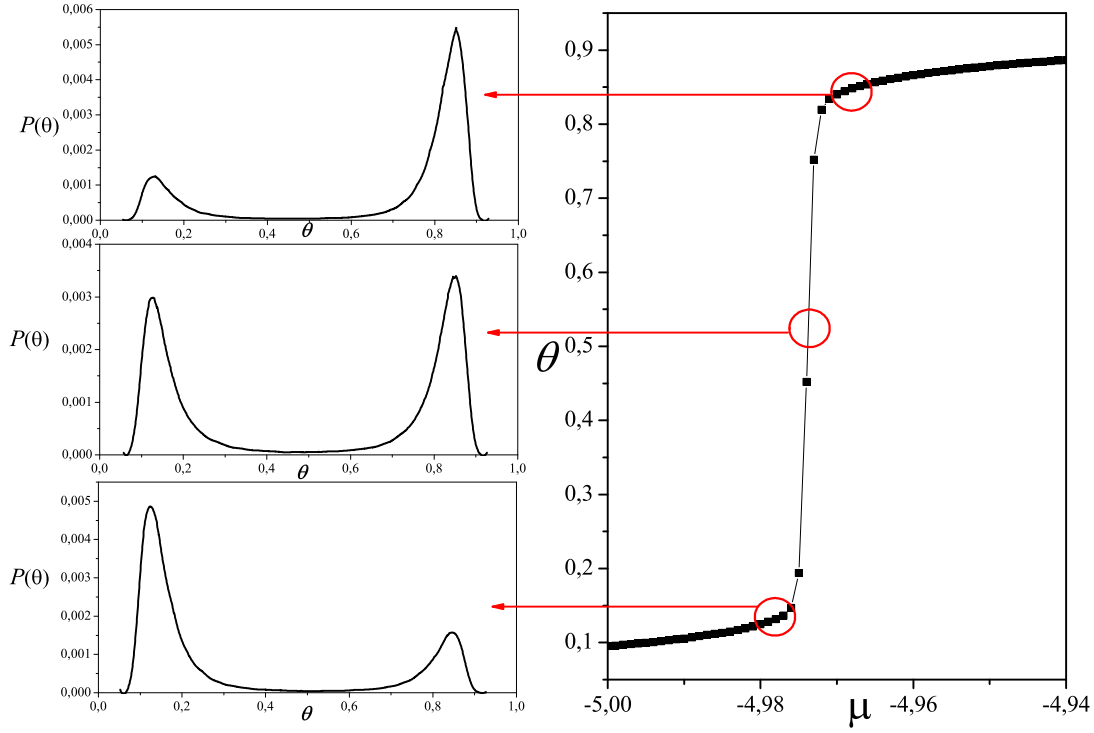


Figura 8.1: Comportamiento típico de la función de distribución del cubrimiento superficial para sistemas condensación-evaporación. Las curvas corresponden a una simulación de Monte Carlo de un sistema de dímeros con interacciones laterales atractivas adsorbidos sobre redes cuadradas. La isoterma ayuda a visualizar el estado del sistema correspondiente con cada configuración de la función de distribución.

y $g_2(\theta)$.

De esta manera, la función $f(\theta)$ la expresamos como,

$$f(\theta) = P g_1(\theta) + (1 - P) g_2(\theta), \quad (8.1)$$

donde P ($P \in [0, 1]$) y $(1 - P)$ son los pesos de la distribución de la fase gaseosa y líquida respectivamente. De la manera en que hemos definido a $f(\theta)$, si trabajamos a temperatura constante, P es una función monótonamente decreciente del potencial químico μ . En la figura 8.2 se puede observar una representación de la construcción de $f(\theta)$ que permite ver su comportamiento con mayor claridad. Es necesario recalcar

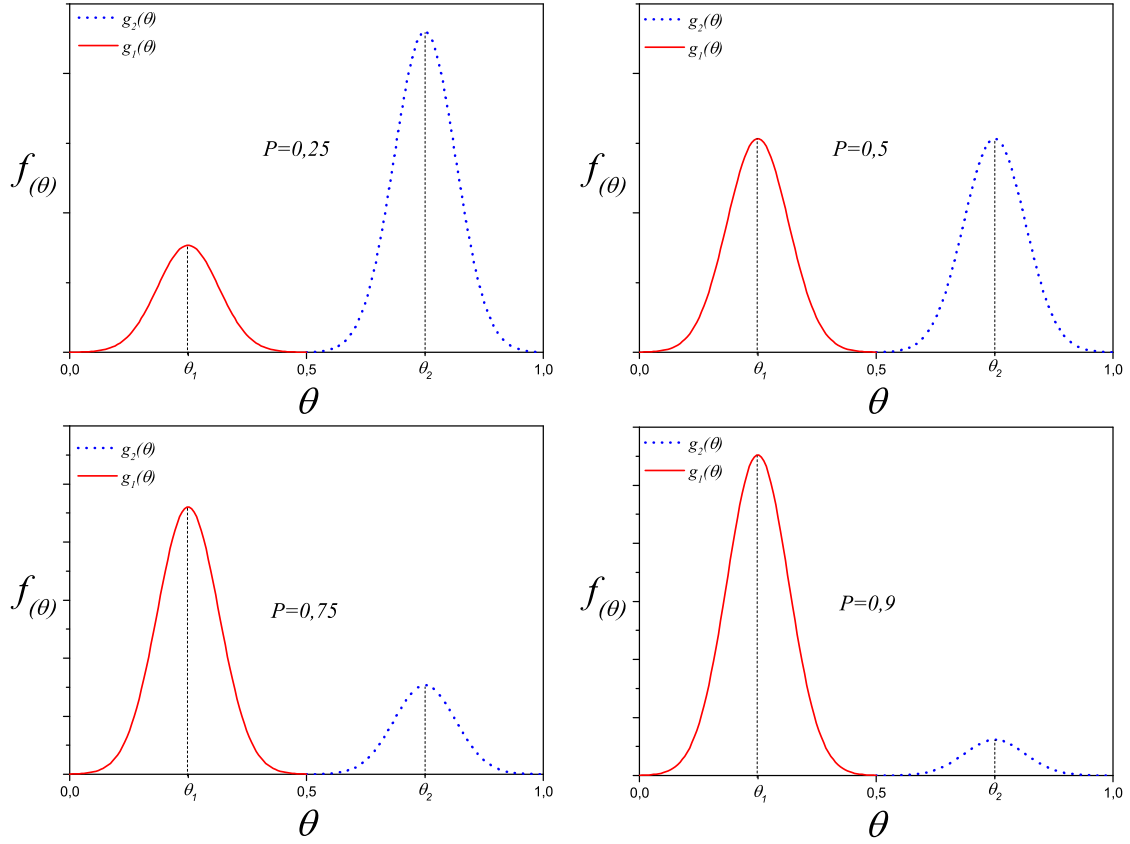


Figura 8.2: Representación esquemática de la función de distribución $f(\theta)$ definida anteriormente para distintos valores del parámetro P . En la figura se pueden observar las dos funciones de distribución componentes, $g_1(\theta)$ (línea roja sólida) y $g_2(\theta)$ (línea azul punteada) junto con sus correspondientes valores medios θ_1 y θ_2 .

que $f(\theta)$, representa la función de distribución para un sistema finito de longitud característica L . En el límite termodinámico $L \rightarrow \infty$, las funciones $g_1(\theta)$ y $g_2(\theta)$ se aproximan a dos Delta de Dirac.

Por otro lado, de la aproximación de los *dos estados* [72] sabemos que las condiciones para el equilibrio y coexistencia entre las dos fases, $\mu_{liq} = \mu_{gas}$, se satisface cuando la función de distribución de densidad del sistema presenta dos picos con áreas iguales. Además, para sistemas finitos, es sabido que el valor de potencial químico para el cual se encuentra el punto de inflexión de la isoterma es el mismo valor que produce una distribución con dos picos de igual área. Por lo tanto, recordando la manera en que

$f(\theta)$ fue definida, podemos afirmar que el punto de inflexión de la isoterma se produce para $P = 0,5$ (dado que este es el valor que le da igual peso a las dos distribuciones $g_1(\theta)$ y $g_2(\theta)$). De esta manera, si logramos mostrar que el cumulante de cuarto orden de Binder presenta una máximo para $P = 0,5$ estaremos mostrando que dicho máximo y el punto de inflexión de la isoterma se producen simultáneamente para el mismo valor de μ .

Con este objetivo, recordemos en primer lugar que el cumulante de cuarto orden de Binder está definido como,

$$U_L = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2}, \quad (8.2)$$

donde $\langle \dots \rangle$ representa el valor promedio y m es el parámetro de orden definido como es usual para transiciones vapor-líquido,

$$m = \theta - \langle \theta \rangle. \quad (8.3)$$

Está claro de la ecuación que define al cumulante, que este tendrá un máximo cuando la fracción $\langle m^4 \rangle / 3 \langle m^2 \rangle^2$ tenga un mínimo. Para hallar donde está ubicado este mínimo analizaremos el numerador y el denominador de esta fracción por separado. Vamos a comenzar por el denominador, lo que significa que debemos hallar una expresión para el momento de segundo orden del parámetro m , $\langle m^2 \rangle$. De esta manera, si m viene dado por la ecuación 8.3, entonces

$$\langle m^2 \rangle = \langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2. \quad (8.4)$$

Para continuar, entonces, debemos calcular los valores medios $\langle \theta \rangle$ y $\langle \theta^2 \rangle$ utilizando nuestra función de distribución $f(\theta)$ definida anteriormente. Para $\langle \theta \rangle$ tenemos,

$$\langle \theta \rangle = \int_0^1 \theta f(\theta) d\theta \quad (8.5)$$

$$\langle \theta \rangle = \int_0^1 [\theta P g_1(\theta) + \theta(1-P) g_2(\theta)] d\theta \quad (8.6)$$

$$\langle \theta \rangle = P \int_0^1 \theta g_1(\theta) d\theta + (1-P) \int_0^1 \theta g_2(\theta) d\theta. \quad (8.7)$$

Dado que el valor medio de la función $g_1(\theta)$ es θ_1 y el de la función $g_2(\theta)$ es θ_2 , arribamos a la siguiente expresión,

$$\langle \theta \rangle = P\theta_1 + (1-P)\theta_2. \quad (8.8)$$

Para el cálculo de $\langle \theta^2 \rangle$ procedemos de manera similar,

$$\langle \theta^2 \rangle = \int_0^1 \theta^2 f(\theta) d\theta \quad (8.9)$$

$$\langle \theta^2 \rangle = P \int_0^1 \theta^2 g_1(\theta) d\theta + (1-P) \int_0^1 \theta^2 g_2(\theta) d\theta. \quad (8.10)$$

En este caso, para calcular la primera integral expresaremos a θ y θ^2 como,

$$\theta = (\theta - \theta_1) + \theta_1 \quad (8.11)$$

$$\theta^2 = [(\theta - \theta_1) + \theta_1]^2, \quad (8.12)$$

y para evaluar la segunda los expresamos de la siguiente manera

$$\theta = (\theta - \theta_2) + \theta_2 \quad (8.13)$$

$$\theta^2 = [(\theta - \theta_2) + \theta_2]^2. \quad (8.14)$$

Expandiendo las expresiones 8.12 y 8.14 e introduciéndolas en la ecuación 8.10 obtenemos la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} \langle \theta^2 \rangle = & P \left[\int_0^1 (\theta - \theta_1)^2 g_1(\theta) d\theta + \int_0^1 \theta_1^2 g_1(\theta) d\theta + \int_0^1 2\theta_1 (\theta - \theta_1) g_1(\theta) d\theta \right] \\ & + (1 - P) \left[\int_0^1 (\theta - \theta_2)^2 g_2(\theta) d\theta + \int_0^1 \theta_2^2 g_2(\theta) d\theta + \int_0^1 2\theta_2 (\theta - \theta_2) g_2(\theta) d\theta \right]. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Dado que $g_1(\theta)$ y $g_2(\theta)$ son distribuciones normalizadas podemos ver que la primera integral en la expresión anterior $(\int_0^1 (\theta - \theta_1)^2 g_1(\theta) d\theta)$ es, por definición, el momento centrado de orden 2 de la distribución $g_1(\theta)$, es decir la varianza σ_1^2 . Es fácil ver que la segunda integral toma el valor θ_1^2 y que la tercer integral se anula, ya que θ_1 es el valor medio de la distribución $g_1(\theta)$. Las 3 integrales del segundo corchete tienen las mismas características que las que acabamos de analizar y por lo tanto podemos utilizar los mismos argumentos en este caso. Es decir, la primer integral del segundo término será igual a la varianza de la distribución $g_2(\theta)$, σ_2^2 , la segunda integral toma el valor θ_2 y la tercer integral se anula. Sustituyendo estos valores en la expresión para $\langle \theta^2 \rangle$ obtenemos,

$$\langle \theta^2 \rangle = P [\sigma_1^2 + \theta_1^2] + (1 - P) [\sigma_2^2 + \theta_2^2], \quad (8.16)$$

y por lo tanto ahora podemos obtener una expresión para $\langle m^2 \rangle = \langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2$,

$$\langle m^2 \rangle = P [\sigma_1^2 + \theta_1^2] + (1 - P) [\sigma_2^2 + \theta_2^2] - [P\theta_1 + (1 - P)\theta_2]^2. \quad (8.17)$$

Como mencionamos al principio de este desarrollo, el cumulante tendrá un máximo cuando la fracción $\langle m^4 \rangle / 3 \langle m^2 \rangle^2$ tenga un mínimo. La forma más directa de probar que esta fracción tiene un mínimo en $P = 0,5$, es mostrando que $\langle m^2 \rangle$ presenta un máximo y $\langle m^4 \rangle$ presenta un mínimo simultáneamente para $P = 0,5$. En este sentido, para hallar si $\langle m^2 \rangle$ tiene un máximo y su ubicación, debemos encontrar en primer lugar para qué valores de P su derivada $\frac{d\langle m^2 \rangle}{dP}$ se anula. Derivando la ecuación 8.17 encontramos,

$$\frac{d\langle m^2 \rangle}{dP} = \sigma_1^2 + \theta_1^2 - \sigma_2^2 - \theta_2^2 - 2[P\theta_1 + (1-P)\theta_2](\theta_1 - \theta_2). \quad (8.18)$$

Recordando que σ_1^2 y σ_2^2 representan la varianza de las distribuciones componentes $g_1(\theta)$ y $g_2(\theta)$ respectivamente y que dichas distribuciones son simétricas entre sí por hipótesis, obtenemos que

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2, \quad (8.19)$$

y por lo tanto la derivada de $\langle m^2 \rangle$ queda expresada como

$$\frac{d\langle m^2 \rangle}{dP} = (\theta_1^2 - \theta_2^2) - 2[P\theta_1 + (1-P)\theta_2](\theta_1 - \theta_2). \quad (8.20)$$

Encontraremos a continuación los valores de P para los cuales esta derivada es igual a cero,

$$\frac{d\langle m^2 \rangle}{dP} = 0 \quad (8.21)$$

$$(\theta_1^2 - \theta_2^2) - 2[P\theta_1 + (1-P)\theta_2](\theta_1 - \theta_2) = 0 \quad (8.22)$$

Si expandimos $(\theta_1^2 - \theta_2^2)$ en forma de diferencia de cuadrados obtenemos

$$(\theta_1 + \theta_2)(\theta_1 - \theta_2) - 2[P\theta_1 + (1-P)\theta_2](\theta_1 - \theta_2) = 0 \quad (8.23)$$

$$\theta_1 + \theta_2 - 2P\theta_1 - 2\theta_2 - 2P\theta_2 = 0 \quad (8.24)$$

$$(\theta_1 - \theta_2) - 2P(\theta_1 - \theta_2) = 0 \quad (8.25)$$

$$(\theta_1 - \theta_2)(1 - 2P) = 0 \quad (8.26)$$

$$P = \frac{1}{2} \quad (8.27)$$

Es decir, $\langle m^2 \rangle$ tiene un máximo o un mínimo cuando el peso de las dos distribuciones (g_1 y g_2) es el mismo, osea para $P = 0,5$. Ahora mostraremos si esto es un máximo o un mínimo. Para esta tarea debemos obtener la derivada segunda de $\langle m^2 \rangle$ y encontrar su signo.

$$\frac{d^2 \langle m^2 \rangle}{dP^2} = -2(\theta_1 - \theta_2)(\theta_1 - \theta_2) \quad (8.28)$$

$$\frac{d^2 \langle m^2 \rangle}{dP^2} = -2(\theta_1 - \theta_2)^2 \quad (8.29)$$

Como $(\theta_1 - \theta_2)^2$ es un valor constante y positivo, la derivada segunda de $\langle m^2 \rangle$ es siempre negativa.

$$\frac{d^2 \langle m^2 \rangle}{dP^2} < 0 \quad (8.30)$$

Por lo tanto el momento de orden 2 del parámetro de orden $\langle m^2 \rangle$ presenta un máximo en $P = 0,5$ tal como buscábamos.

A continuación estudiaremos el comportamiento del numerador de la fracción $\langle m^4 \rangle / 3 \langle m^2 \rangle^2$, es decir $\langle m^4 \rangle$. Recordando que $m = \theta - \langle \theta \rangle$, tenemos

$$\langle m^4 \rangle = \langle \theta^4 \rangle - 4 \langle \theta^3 \rangle \langle \theta \rangle + 6 \langle \theta^2 \rangle \langle \theta \rangle^2 - 3 \langle \theta \rangle^4 \quad (8.31)$$

Como podemos ver, para obtener una expresión de $\langle m^4 \rangle$ en función de P debemos encontrar los valores medios $\langle \theta^3 \rangle$ y $\langle \theta^4 \rangle$ de la misma manera que lo hicimos anteriormente con $\langle \theta \rangle$ y $\langle \theta^2 \rangle$. Comenzamos calculando $\langle \theta^3 \rangle$,

$$\langle \theta^3 \rangle = \int_0^1 \theta^3 f(\theta) d\theta \quad (8.32)$$

$$\langle \theta^3 \rangle = P \int_0^1 \theta^3 g_1(\theta) d\theta + (1-P) \int_0^1 \theta^3 g_2(\theta) d\theta. \quad (8.33)$$

De la misma manera que procedimos en los cálculos anteriores, expresamos θ como $\theta = (\theta - \theta_i) + \theta_i$ con $i = 1$ para evaluar la primera integral y $i = 2$ para evaluar la segunda. De esta manera tenemos,

$$\theta^3 = [(\theta - \theta_i) + \theta_i]^3 \quad (8.34)$$

$$\theta^3 = (\theta - \theta_i)^3 + 3(\theta - \theta_i)^2 \theta_i + 3(\theta - \theta_i) \theta_i^2 + \theta_i^3 \quad (8.35)$$

con $i = 1, 2$ para evaluar la primera y segunda integral respectivamente. Reemplazando en la ecuación 8.33 obtenemos,

$$\begin{aligned} \langle \theta^3 \rangle = & P \left[\int_0^1 (\theta - \theta_1)^3 g_1(\theta) d\theta + \int_0^1 3(\theta - \theta_1)^2 \theta_1 g_1(\theta) d\theta + \int_0^1 3(\theta - \theta_1) \theta_1^2 g_1(\theta) d\theta + \int_0^1 \theta_1^3 g_1(\theta) d\theta \right] \\ & + (1-P) \left[\int_0^1 (\theta - \theta_2)^3 g_2(\theta) d\theta + \int_0^1 3(\theta - \theta_2)^2 \theta_2 g_2(\theta) d\theta + \int_0^1 3(\theta - \theta_2) \theta_2^2 g_2(\theta) d\theta + \int_0^1 \theta_2^3 g_2(\theta) d\theta \right]. \end{aligned} \quad (8.36)$$

La primera integral del primer corchete no es otra cosa que el momento centrado de orden 3 de la distribución $g_1(\theta)$ al cual denominaremos μ_{31} . La segunda integral resulta $3\sigma_1^2 \theta_1$ (recordando que σ_1^2 es la varianza de la distribución $g_1(\theta)$). Por último es fácil ver que la tercer integral es cero y que la cuarta resulta ser igual a θ_1^3 . El mismo razonamiento podemos hacer sobre las integrales del segundo corchete obteniendo los mismos resultados: μ_{32} (momento centrado de orden 3 para $g_2(\theta)$) para la primera integral, $3\sigma_2^2 \theta_2$ (donde σ_2^2 es la varianza de $g_2(\theta)$) para la segunda, 0 y θ_2^3 para la tercera y cuarta integral respectivamente. Reemplazando estos resultados en la ecuación 8.36 obtenemos finalmente,

$$\langle \theta^3 \rangle = P [\mu_{31} + 3\sigma_1^2\theta_1 + \theta_1^3] + (1 - P) [\mu_{32} + 3\sigma_2^2\theta_2 + \theta_2^3]. \quad (8.37)$$

Para continuar debemos calcular con el mismo procedimiento $\langle \theta^4 \rangle$.

$$\langle \theta^4 \rangle = \int_0^1 \theta^4 f(\theta) d\theta \quad (8.38)$$

$$\langle \theta^4 \rangle = P \int_0^1 \theta^4 g_1(\theta) d\theta + (1 - P) \int_0^1 \theta^4 g_2(\theta) d\theta \quad (8.39)$$

Nuevamente escribimos $\theta = (\theta - \theta_i) + \theta_i$ y de esta manera obtenemos,

$$\theta^4 = [(\theta - \theta_i) + \theta_i]^4 \quad (8.40)$$

$$\theta^4 = (\theta - \theta_i)^4 + 4(\theta - \theta_i)^3\theta_i + 6(\theta - \theta_i)^2\theta_i^2 + 4(\theta - \theta_i)\theta_i^3 + \theta_i^4 \quad (8.41)$$

con $i = 1$ para evaluar la integral de $g_1(\theta)$ y $i = 2$ para la integral de $g_2(\theta)$.

Reemplazando en la expresión anterior obtenemos,

$$\begin{aligned} \langle \theta^4 \rangle = & P \left[\int_0^1 (\theta - \theta_1)^4 g_1 d\theta + \int_0^1 4(\theta - \theta_1)^3 \theta_1 g_1 d\theta + \int_0^1 6(\theta - \theta_1)^2 \theta_1^2 g_1 d\theta + \int_0^1 4(\theta - \theta_1) \theta_1^3 g_1 d\theta + \int_0^1 \theta_1^4 g_1 d\theta \right] + \\ & (1-P) \left[\int_0^1 (\theta - \theta_2)^4 g_2 d\theta + \int_0^1 4(\theta - \theta_2)^3 \theta_2 g_2 d\theta + \int_0^1 6(\theta - \theta_2)^2 \theta_2^2 g_2 d\theta + \int_0^1 4(\theta - \theta_2) \theta_2^3 g_2 d\theta + \int_0^1 \theta_2^4 g_2 d\theta \right] \end{aligned} \quad (8.42)$$

En la expresión anterior hemos escrito a $g_1(\theta)$ y a $g_2(\theta)$ simplemente como g_1 y g_2 para simplificar la notación. A continuación realizaremos un análisis similar al que hicimos para evaluar las integrales en el caso del cálculo de $\langle \theta^2 \rangle$ y $\langle \theta^3 \rangle$. Podemos notar que:

- La primer integral en cada corchete, $\int_0^1 (\theta - \theta_i)^4 g_i(\theta) d\theta = \mu_{4i}$ es el momento centrado de orden 4 de la distribución $g_i(\theta)$.
- La segunda integral resulta $\int_0^1 4(\theta - \theta_i)^3 \theta_i g_i(\theta) d\theta = 4\mu_{3i}\theta_i$, donde μ_{3i} es el momento centrado de orden 3 de $g_i(\theta)$.
- $\int_0^1 6(\theta - \theta_i)^2 \theta_i^2 g_i(\theta) d\theta = 6\sigma_i^2 \theta_i^2$ donde σ_i^2 es la varianza de la distribución $g_i(\theta)$.
- Es fácil ver que $\int_0^1 4(\theta - \theta_i) \theta_i^3 g_i(\theta) d\theta = 0$.
- Por último $\int_0^1 \theta_i^4 g_i(\theta) d\theta = \theta_i^4$.

Donde $i = 1, 2$ para evaluar las integrales del primer y segundo corchete respectivamente. Introduciendo estos resultados obtenemos finalmente,

$$\langle \theta^4 \rangle = P [\mu_{41} + 4\mu_{31}\theta_1 + 6\sigma_1^2\theta_1^2 + \theta_1^4] + (1 - P) [\mu_{42} + 4\mu_{32}\theta_2 + 6\sigma_2^2\theta_2^2 + \theta_2^4]. \quad (8.43)$$

Habiendo obtenido las expresiones para $\langle \theta \rangle$, $\langle \theta^2 \rangle$, $\langle \theta^3 \rangle$ y $\langle \theta^4 \rangle$, estamos ahora en condiciones de reemplazar estos resultados en la ecuación 8.31 con el objetivo de expresar $\langle m^4 \rangle$ en función de P . Recordemos que nuestras hipótesis establecen una función de distribución bimodal $f(\theta)$ que está compuesta por dos funciones mono-modales $g_1(\theta)$ y $g_2(\theta)$ que son simétricas entre sí, por lo que sus momentos de orden par deben ser iguales, es decir $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$ y $\mu_{41} = \mu_{42} = \mu_4$. De esta manera $\langle m^4 \rangle$ resulta,

$$\langle m^4 \rangle = \mu_4 - (-1 + P)P [6\sigma^2 + (1 + 3(-1 + P)P) (\theta_1 - \theta_2)^2] (\theta_1 - \theta_2)^2 \quad (8.44)$$

Para buscar si $\langle m^4 \rangle$ tiene un mínimo (y su ubicación) debemos hallar su derivada e igualarla a cero,

$$\frac{d\langle m^4 \rangle}{dP} = -(-1 + 2P) \{6\sigma^2 + [1 + 6(-1 + P)P] (\theta_1 - \theta_2)^2\} (\theta_1 - \theta_2)^2 \quad (8.45)$$

De la expresión anterior, es evidente que $\frac{d\langle m^4 \rangle}{dP} = 0$ para $P = 0, 5$. Luego, para determinar si este punto es un mínimo debemos revisar el signo de la segunda derivada de $\langle m^4 \rangle$ respecto de P .

$$\frac{d^2\langle m^4 \rangle}{dP^2} = [-12\sigma^2 + (\theta_1 - \theta_2)^2] (\theta_1 - \theta_2)^2 \quad (8.46)$$

Como dijimos al comienzo de esta sección, las distribuciones $g_1(\theta)$ y $g_2(\theta)$ tienen la forma propuesta para un sistema finito, pero sabemos que al aumentar el tamaño del sistema (hacia el límite termodinámico) las distribuciones se estrechan tendiendo a dos Delta de Dirac en torno a θ_1 y θ_2 . De esta manera para $L \rightarrow \infty$, $\sigma^2 \rightarrow 0$ mientras que $(\theta_1 - \theta_2)^2$ se mantiene constante, entonces $-12\sigma^2 + (\theta_1 - \theta_2)^2 > 0$ y por lo tanto,

$$\frac{d^2\langle m^4 \rangle}{dP^2} > 0 \quad (8.47)$$

lo que demuestra que $\langle m^4 \rangle$ presenta un mínimo en $P = 0, 5$ ¹.

Habiendo encontrado que $\langle m^4 \rangle$ tiene un mínimo y $\langle m^2 \rangle$ tiene un máximo simultáneamente para $P = 0, 5$ podemos decir que la fracción $\langle m^4 \rangle / 3\langle m^2 \rangle^2$ presenta un mínimo para ese valor de P y por lo tanto el cumulante de Binder tiene un máximo en $P = 0, 5$. De esta manera, queda demostrado que para sistemas del tipo condensación-evaporación o cualquier tipo de sistema cuya función de distribución presente las características descritas en esta sección, el máximo valor del cumulante de Binder en función de μ (para una determinada temperatura) y el punto de inflexión de la isoterma correspondiente ocurren simultáneamente para el mismo valor de potencial químico.

Dado que las hipótesis propuestas para este desarrollo no están basadas en la es-

¹Aunque la ec. 8.47 se satisface en el límite termodinámico, es condición suficiente requerir que $(\theta_1 - \theta_2)^2 > 12\sigma^2$.

estructura particular del sistema, sino únicamente en las características de la función de distribución de densidad (o cubrimiento superficial), podemos concluir que el *Método del Máximo del Cumulante* es tan general como lo son las mencionadas hipótesis. De esta manera, el método resulta ser válido para cualquier sistema condensación-evaporación sin importar la forma del adsorbato, la geometría del adsorbente, etc. En la sección 8.3 presentaremos una serie de cálculos vía simulaciones de Monte Carlo para una variedad de sistemas con el objetivo de poner de manifiesto esta generalidad.

8.2.2. Límite Termodinámico

Es importante mostrar que las propiedades encontradas en la sección anterior con respecto al cumulante de Binder y al punto de inflexión de la isoterma, aún son válidas en el caso de un sistema infinito. En esta sección extenderemos los resultados obtenidos para el caso de sistemas en límite termodinámico con el objetivo de corroborar la robustez de la formulación previa. En este sentido, mostraremos que para todo sistema condensación-evaporación en el límite termodinámico, el máximo del cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma siempre se producen para el mismo valor de potencial químico.

Como ya mencionamos previamente, la función de distribución de densidad para un sistema condensación-evaporación en el límite termodinámico ($L \rightarrow \infty$) resulta ser una función bimodal compuesta por 2 Delta de Dirac centradas en θ_1 y θ_2 donde θ_1 y θ_2 representan el cubrimiento superficial de la fase diluida y condensada respectivamente. De esta manera podemos expresar a $f(\theta)$ como,

$$f(\theta) = P\delta(\theta - \theta_1) + (1 - P)\delta(\theta - \theta_2) \quad (8.48)$$

donde P y $(1 - P)$ representan los pesos relativos de las dos distribuciones. De la misma manera que en la sección anterior, si logramos mostrar que el cumulante de Binder presenta su máximo en $P = 0,5$, estaremos probando que dicho máximo y el

punto de inflexión de la isoterma coinciden para el mismo valor de μ . Sabemos que el cumulante de cuarto orden de Binder viene dado por,

$$U = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2}, \quad (8.49)$$

por lo que debemos determinar nuevamente $\langle m^2 \rangle$ y $\langle m^4 \rangle$ donde, como es usual, $m = \theta - \langle \theta \rangle$ es el parámetro de orden. Procediendo de manera similar a como lo hicimos en la sección anterior, podemos obtener las siguientes expresiones,

$$\langle m^2 \rangle = (\theta_2 - \theta_1)^2 P (1 - P), \quad (8.50)$$

$$\langle m^4 \rangle = (\theta_2 - \theta_1)^4 P (1 - P) [1 + 3 (P - 1) P]. \quad (8.51)$$

Por lo tanto, el cumulante de Binder viene dado por,

$$U = 2 + \frac{1}{3 (P - 1) P}. \quad (8.52)$$

A continuación, para encontrar el valor de P que produce su valor máximo (si es que existe) debemos hallar cuales son los valores de P que hacen que la derivada del cumulante se anule. Derivando la expresión anterior obtenemos,

$$\frac{dU}{dP} = - \left(\frac{1}{3 (P - 1) P} \right)^2 3 [(P - 1) + P], \quad (8.53)$$

$$\frac{dU}{dP} = \frac{1 - 2P}{3 (P - 1)^2 P^2}. \quad (8.54)$$

A partir de estas expresiones es fácil ver que $\frac{dU}{dP} = 0$ para $P = 0,5$. Luego, para comprobar si este punto se trata de un máximo, necesitamos evaluar la segunda derivada del cumulante de Binder dada por,

$$\frac{d^2U}{dP^2} = \frac{2(3P^2 - 3P + 1)}{3(P-1)^3 P^3}. \quad (8.55)$$

Dado que $(P - 1)$ es siempre menor que cero, entonces $(P - 1)^3 < 0$ y por lo tanto,

$$\frac{d^2U}{dP^2} < 0. \quad (8.56)$$

De esta manera, queda demostrado que el cumulante de Binder para un sistema infinito del tipo condensación-evaporación presenta un máximo para el mismo valor de potencial químico en que se encuentra el punto de inflexión de la isoterma.

8.3. Simulaciones de Monte Carlo

En esta sección presentaremos estudios de simulaciones computacionales realizados con el objetivo de verificar los resultados teóricos previamente obtenidos. En esta línea, se estudiaron cuatro tipos de sistemas adsorción-desorción distintos. En primer lugar se simuló un sistema de k -meros lineales con interacciones laterales atractivas adsorbidos sobre dos tipos redes 2D, cuadradas y triangulares. Luego se estudiaron otros tipos de adsorbato sobre redes cuadradas (también con energía de interacción atractiva), en particular k -meros tortuosos con forma de " S " o S -meros y también objetos de geometría cuadrada del tipo "baldosas" de tamaño $k \times k$ o k^2 -meros.

8.3.1. Modelo

De manera similar a lo realizado en los capítulos 6 y 7 utilizaremos el modelo de gas de red para estudiar los cuatro sistemas mencionados anteriormente. En este caso, las superficies son representadas por dos tipos de redes bidimensionales con condiciones de borde periódicas, una red cuadrada y una triangular, compuestas cada una de ellas por $M = L \times L$ sitios adsorptivos con conectividad $c = 4$ y $c = 6$ respectivamente. Además, consideraremos tres especies de adsorbatos:

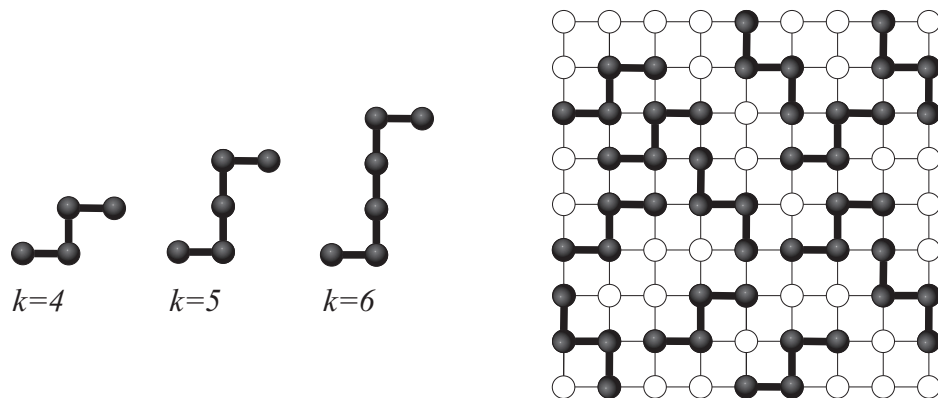


Figura 8.3: Representación de los k -meros tortuosos en forma de "S" o S -meros. En la literatura también se los suele llamar adsorbato *zig-zag*. En la parte derecha de la figura se puede observar un sistema de S -meros de tamaño $k = 4$ adsorbidos sobre una red cuadrada.

- k -meros lineales: molécula lineal y rígida compuesta por k unidades idénticas. La distancia entre las unidades de un k -mero es igual a la constante de red, de tal manera que un k -mero ocupará exactamente k sitios al adsorberse.
- k -meros en forma de "S", S -meros: k -mero tortuoso que al adsorberse ocupa k sitios consecutivos de la red formando una "S". Un S -mero está formado por un segmento lineal de tamaño $(k - 2)$ con dos monómeros extra ubicados a los costados de cada extremo de este segmento en dirección perpendicular al mismo y orientados en sentido opuesto uno del otro. (Ver figura 8.3)
- Baldosas cuadradas de tamaño $k \times k$ (k^2 -meros): adsorbato de geometría cuadrada que ocupa $k \times k$ sitios de la red al adsorberse.

En particular los sistemas estudiados son: k -meros lineales en redes cuadradas, k -meros lineales en redes triangulares, S -meros en redes cuadradas y k^2 -meros en redes cuadradas. Estos sistemas se muestran en la Figura 8.4. En todos los casos se considera que los adsorbatos interactúan atractivamente con sus primeros vecinos a través de cada una de sus unidades componentes. Además, la energía de ligadura entre las unidades de un mismo adsorbato es mucho más grande que la energía de adsorción de cada unidad y que la energía de interacción. De esta manera, las partículas se adsorben y desorben

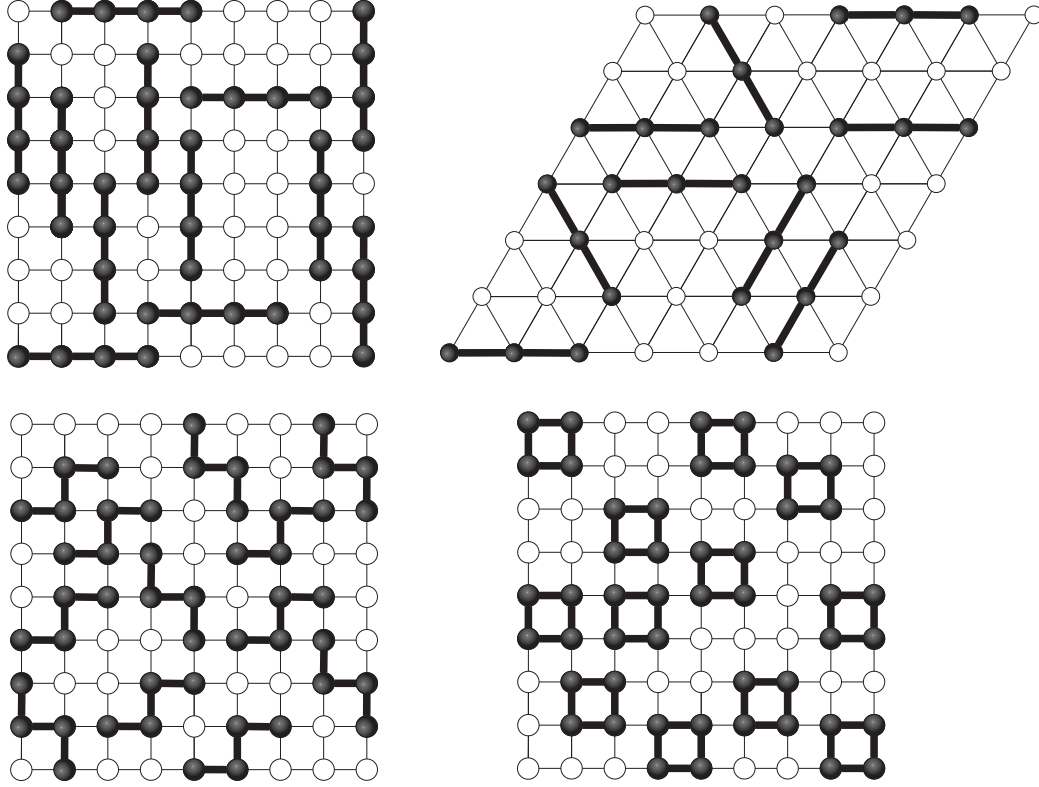


Figura 8.4: Representación esquemática de los cuatro sistemas estudiados. Las superficies se modelan mediante un arreglo bidimensional cuadrado o triangular de sitios adsorptivos con condiciones de borde periódicas. En la parte superior de la figura está representado un sistema de k -meros líneas de tamaño $k = 4$ adsorbidos sobre una red cuadrada (izquierda) junto con un sistema de trímeros líneas ($k = 3$) en una red triangular (derecha). En la parte inferior se muestra un sistema de S -meros de tamaño $k = 4$ y un sistema de k^2 -meros de tamaño $k = 2$ ambos adsorbidos sobre redes cuadradas.

como un todo, sin ningún tipo de disociación o religadura.

La fase adsorbida de N moléculas (k -meros, S -meros o k^2 -meros) a una temperatura T y potencial químico μ puede ser descrita introduciendo, como hicimos anteriormente, la variable de ocupación c_i donde $c_i = 0, 1$ si el sitio i está vacío u ocupado respectivamente. De esta manera, el sistema de k -meros adsorbidos sobre redes cuadradas y triangulares y el sistema de S -meros sobre redes cuadradas se describen mediante el mismo Hamiltoniano,

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} w c_i c_j - N(k-1)w - \mu N + \varepsilon_0 \sum_i c_i \quad (8.57)$$

donde w representa la energía de interacción entre las unidades de cada adsorbato a primeros vecinos. Esta energía está expresada en unidades de $k_B T$ (k_B es la constante de Boltzman) y es considerada atractiva (negativa). La energía de adsorción ε_0 también se expresa en unidades de $k_B T$ y en las simulaciones es puesta a cero sin pérdida de generalidad dada la homogeneidad de las redes. La sumatoria sobre $\langle i, j \rangle$ representa una suma sobre todos los pares de sitios primeros vecinos y el término $N(k-1)w$ corrige la energía contada en exceso al considerar los enlaces internos de cada adsorbato.

Por otro lado el Hamiltoniano para el sistema de k^2 -meros difiere del anterior y viene dado por,

$$H = \sum_{\langle i, j \rangle} w c_i c_j - N 2k(k-1)w - \mu N + \varepsilon_0 \sum_i c_i. \quad (8.58)$$

En este caso, la diferencia con el Hamiltoniano anterior para k -meros y S -meros se debe a que la sumatoria sobre todos los pares de sitios sobrestima el número de enlaces incluyendo $2k(k-1)$ enlaces internos de los N k^2 -meros adsorbidos.

8.3.2. Detalles de las simulaciones de Monte Carlo

Las simulaciones de MC llevadas a cabo en este trabajo son muy similares a aquellas descritas en los capítulos 6 y 7, por lo que daremos una breve explicación en este sentido. Las propiedades de equilibrio de los sistemas estudiados aquí son obtenidas mediante simulaciones de MC en el ensamble Gran Canónico a través de un algoritmo típico de adsorción-desorción bajo el esquema de Parallel Tempering (descrito en la sección 5.6 y en los capítulos 6 y 7). Aunque las líneas generales del algoritmo son similares a los descritos anteriormente se detallan a continuación de manera resumida:

1. Se genera una configuración inicial aleatoria en cada réplica del sistema
2. Se selecciona al azar una de las N_{rep} réplicas
3. Una k -upla lineal es seleccionada azarosamente y se intenta cambiar su estado

de ocupación. Si la k -upla seleccionada está vacía(ocupada), una partícula es adsorbida(desorbida) con probabilidad $P = \min \{1, \exp(-\Delta H/k_B T)\}$ donde ΔH es la diferencia entre los Hamiltonianos del estado final e inicial.

4. Luego de $M = L \times L$ pasos del punto 3), las configuraciones de dos réplicas adyacentes son intercambiadas con probabilidad $P = \min \{1, \exp(-\Delta N \Delta \mu)\}$ donde ΔN y $\Delta \mu$ representan la diferencia en el número de moléculas y de potencial químico respectivamente entre las dos réplicas a intercambiar.

Un paso de Monte Carlo (MCs) se define como $M = L \times L$ intentos de adsorción/desorción por cada réplica, es decir $MCs = L \times L \times N_{rep}$. El tamaño típico de las redes simuladas en este trabajo son de $L = 10 \times k$, $15 \times k$, $20 \times k$, ..., $40 \times k$. En este caso las simulaciones fueron corridas con $N_{rep} = 100$ y con $2 \times 10^6 MCs$, donde los primeros 1×10^6 pasos son suficientes para equilibrar el sistema y los siguientes 1×10^6 se utilizan para calcular los promedios de las cantidades de interés, el cubrimiento superficial θ y la energía por sitio u ,

$$\theta = \frac{1}{M} \sum_i^M \langle c_i \rangle, \quad (8.59)$$

$$u = \frac{E}{M} = \frac{1}{M} \langle H \rangle. \quad (8.60)$$

Además se construyen histogramas bidimensionales $W(H, N)$ a lo largo de la simulación con el objetivo de calcular el cumulante de Binder U_L a partir de la técnica de Histogram Reweighting y aplicar el Método del Máximo del Cumulante a los sistemas mencionados.

8.3.3. Resultados

En esta sección presentamos los resultados obtenidos a partir de las simulaciones de Monte Carlo sobre los cuatro sistemas estudiados. En primer lugar, analicemos

las isothermas de adsorción que se muestran en la Figura 8.5, obtenidas mediante las mencionadas simulaciones para diferentes valores de la energía de interacción w . A partir de la figura podemos ver que las isothermas de todos los sistemas exhiben similares características. Es decir, en todos los casos a medida que la interacción atractiva w aumenta, las isothermas se corren hacia valores más negativos de potencial químico y la pendiente de las mismas en la zona crítica es cada vez mayor (curvas más levantadas). Estos resultados están de acuerdo con aquellos encontrados en los capítulos anteriores en el sentido de que interacciones atractivas fuertes favorecen la adsorción. Además, vemos en la figura que la pendiente de las isothermas crece hasta que w alcanza cierto valor crítico w_c a partir del cual las isothermas presentan una discontinuidad entre la fase diluida de bajo cubrimiento o "gas de red" y la fase condensada de alto cubrimiento o "líquido de red". Este comportamiento claramente evidencia que los cuatro sistemas estudiados presentan una transición de fase del tipo *condensación-evaporación* cuando

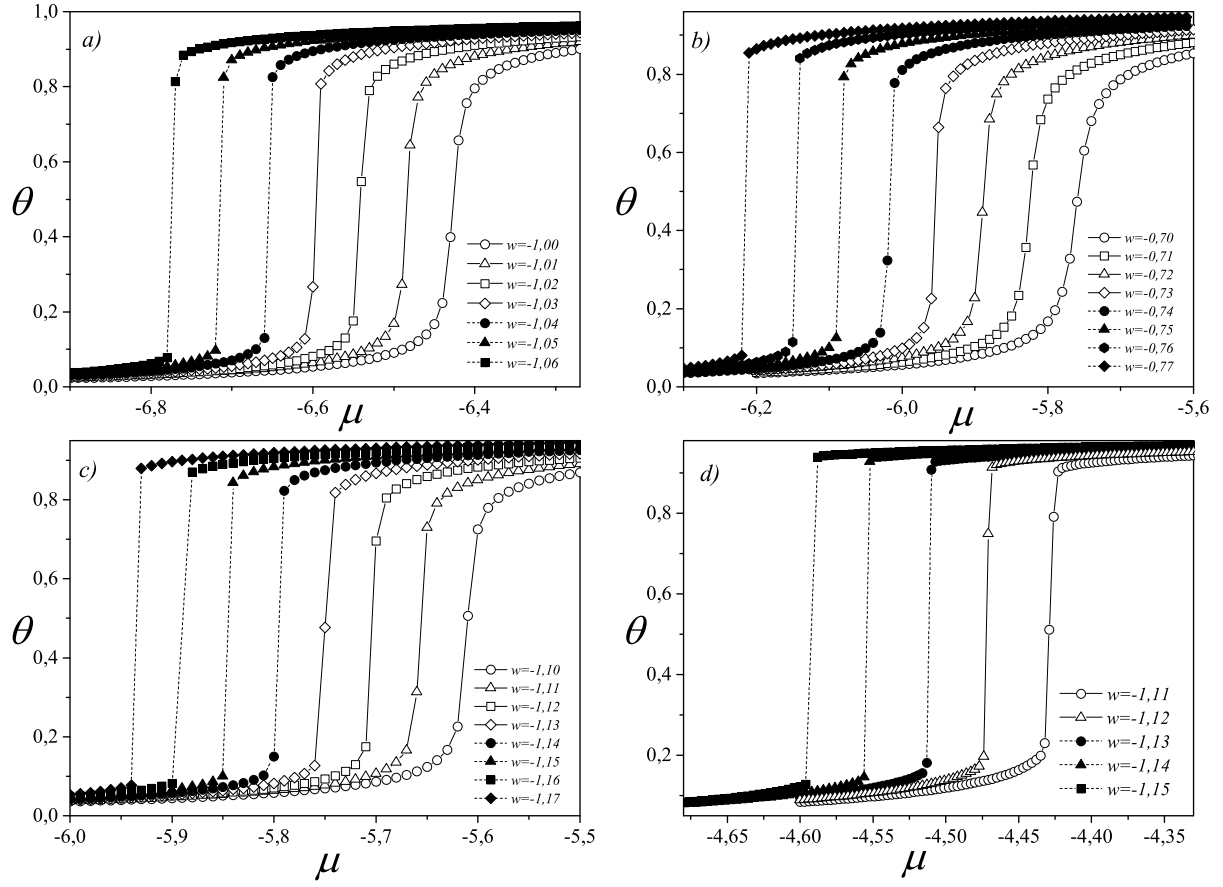


Figura 8.5: Isotermas de adsorción para diversos valores de w de los 4 sistemas estudiados. En a) se muestran las isotermas correspondientes al sistema de k -meros lineales (pentámeros en este caso, $k = 5$) adsorbidos sobre una red cuadrada de tamaño $M = 100 \times 100$. En b) tenemos las isotermas de un sistema de trímeros $k = 3$ sobre una red triangular de $M = 120 \times 120$ sitios adsorptivos. El sistema de S -meros de tamaño $k = 4$ adsorbidos sobre una red cuadrada con $L = 80$ se muestra en c). Finalmente, en d) se pueden observar las isotermas correspondientes a un sistema de baldosas cuadradas (k^2 -meros) de tamaño $k = 2$ adsorbidas sobre una red cuadrada de tamaño $M = 80 \times 80$.

la interacción w es suficientemente alta.

Por lo tanto, la función de distribución de cubrimiento superficial de estos sistemas debería ser similar a las encontradas en los sistemas estudiados en los dos capítulos anteriores. También debería exhibir las características mencionadas en la sección 8.2

con respecto a $f(\theta)$, lo que resultaría en que el máximo del cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma coincidan para el mismo valor de μ . En la Figura 8.6 se muestran estas distribuciones obtenidas a partir de los histogramas bidimensionales $W(H, N)$ construidos a lo largo de la simulación. Podemos observar que todas las distribuciones exhiben un comportamiento bimodal, típico de sistemas condensación-evaporación. Los dos picos que representan la fase diluida y condensada respectivamente se asemejan a dos curvas del tipo Gaussiana, muy similar a lo encontrado en los trabajos presentados en los capítulos anteriores. Sin embargo, hay que recordar que las hipótesis planteadas en la sección 8.2 no imponen ninguna forma particular para $f(\theta)$, simplemente requiere que sea una curva bimodal. Por todo lo expuesto hasta aquí, es esperable que para los cuatro sistemas estudiados el máximo del cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma se produzcan para el mismo valor de potencial químico.

Para comprobar si esto se cumple construimos gráficas del cumulante de Binder en función del potencial químico (temperatura fija) para todos los sistemas estudiados superponiendo en cada gráfico la isoterma correspondiente. En la Figura 8.7 pueden verse los resultados mencionados. Como esperábamos a partir del análisis realizado en la sección 8.2 y de las distribuciones obtenidas para estos sistemas, podemos ver que en todos los casos el máximo del cumulante de Binder coincide con el punto de inflexión de la isoterma (se producen para el mismo valor de μ). En los cuatro casos se observa el mismo comportamiento, el rango de variación del cumulante de Binder está contenido en una región muy estrecha del potencial químico lo que hace que su máximo esté bien localizado sobre el punto de inflexión de la isoterma. Estos resultados comprueban los cálculos teóricos obtenidos en la sección 8.2 y ponen de manifiesto la generalidad del Método del Máximo del Cumulante.

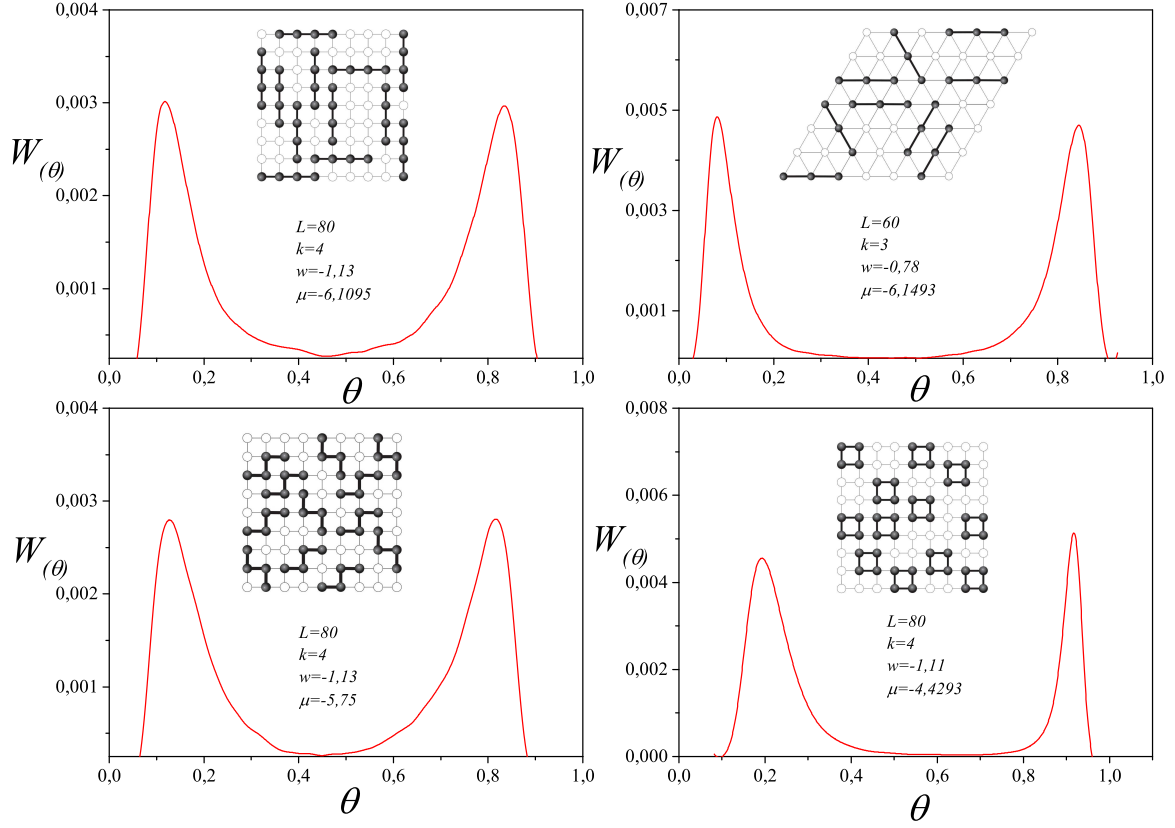


Figura 8.6: Funciones de distribución de densidad o cubrimiento superficial para todos los sistemas estudiados. Puede verse claramente el comportamiento bimodal de las mismas en todos los casos. Los parámetros de las simulaciones a partir de las cuales fueron obtenidas estas curvas y el tipo de sistema al que corresponde cada distribución se indican en cada gráfico.

8.4. Sumario y Conclusiones

En el trabajo descrito en este capítulo presentamos argumentos matemáticos con el objetivo de explicar una observación crucial en el desarrollo del Método del Máximo del Cumulante expuesto en el capítulo 6. Es decir, mostramos que bajo ciertas condiciones generales el máximo del cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma se presentan para el mismo valor de potencial químico para sistemas del tipo condensación-evaporación. De esta manera, logramos sentar las bases teóricas de dicho método.

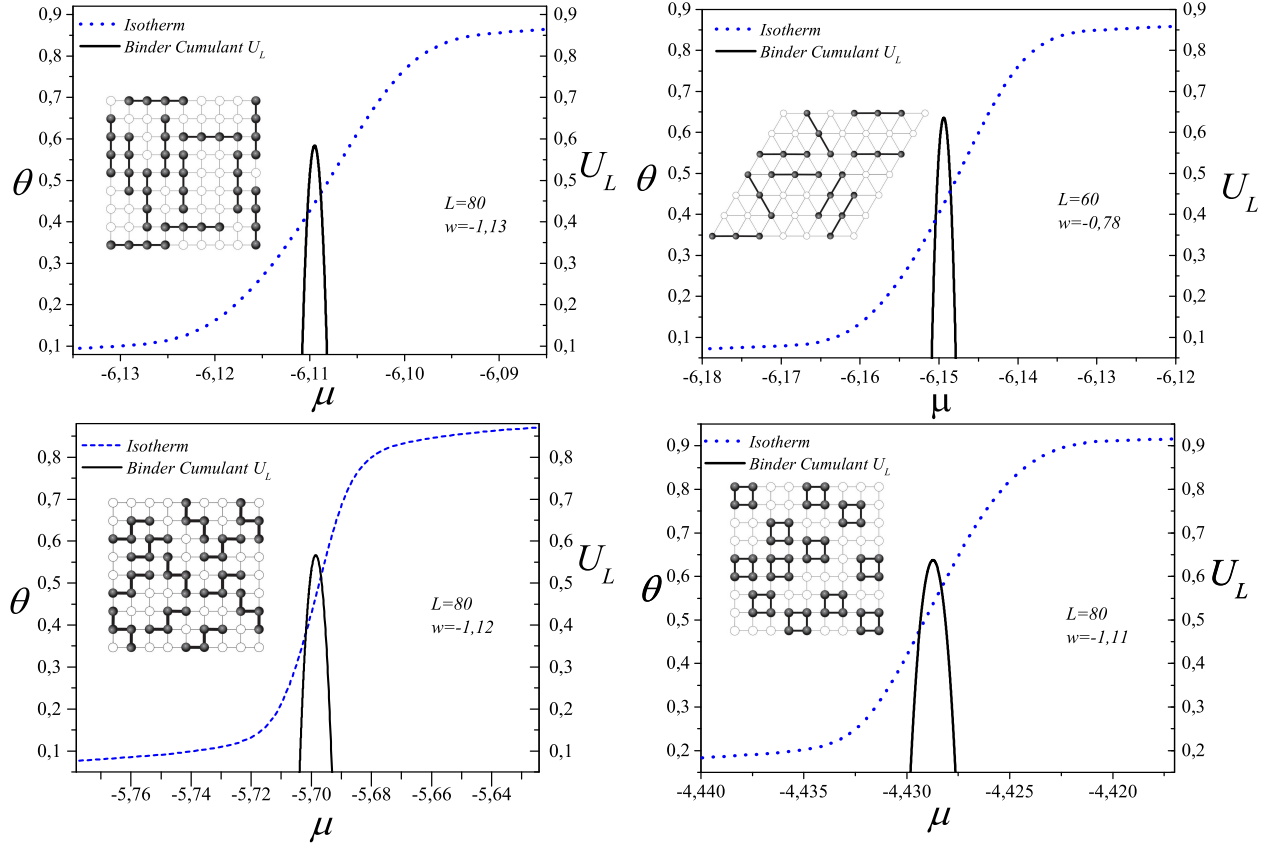


Figura 8.7: Cumulante de Binder del parámetro de orden $m = \theta - \langle \theta \rangle$ en función del potencial químico μ , junto con la correspondiente isoterma de adsorción. Se puede ver que en todos los casos el máximo del cumulante de Binder coincide con el punto de inflexión de la isoterma. El tipo de sistema al que corresponde cada gráfica y la simbología se indican en cada imagen.

A partir de ciertas hipótesis generales, logramos mostrar a través de este desarrollo teórico que el Método del Máximo del Cumulante es válido para encontrar el punto crítico de transición en cualquier sistema del tipo condensación-evaporación o cualquier sistema cuya función de distribución posea ciertas características muy generales. Puntualmente, la función de distribución de densidad o cubrimiento superficial $f(\theta)$ debe ser de carácter bimodal, donde la forma de los picos que representan las distribuciones de las dos fases (centrados en θ_1 y θ_2 respectivamente) no necesariamente tiene que ser Gaussiana (como se supone en varios enfoques), sino que basta con requerir que

éstas sean simétricas entre sí con respecto al punto medio $\left(\frac{\theta_2 - \theta_1}{2}\right)$. Es decir, cualquiera sea la forma de los picos, el máximo del cumulante de Binder coincide con el punto de inflexión de la isoterma si la función de distribución es bimodal y sus picos son simétricos entre sí (imágenes especulares). Este punto es importante ya que evidencia de cierta manera la robustez del método.

Para poner a prueba estas conclusiones derivadas del desarrollo matemático llevado a cabo en la sección 8.2, realizamos simulaciones de Monte Carlo de cuatro sistemas distintos del tipo condensación-evaporación. Estos sistemas consisten de diferentes adsorbatos interaccionando atractivamente adsorbidos sobre redes de distintas geometrías. Los resultados mostraron que, en todos los casos estudiados, el máximo del Cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma se producen para el mismo valor de potencial químico, evidenciando que el MCM es válido para calcular el punto crítico de transición en cualquiera de estos sistemas. En este sentido, el sistema de baldosas cuadradas, k^2 -meros, es especial ya que los picos de la distribución presentan cierta asimetría entre sí y aún así vemos que el máximo del cumulante y el punto de inflexión de la isoterma coinciden. Esto sugiere que el método es aplicable a más sistemas que los que cubren las hipótesis formuladas en la sección 8.2. Esta robustez evidenciada por el método amerita nuevas investigaciones apuntadas a obtener una deducción a partir de la formulación de hipótesis más generales o un estudio partiendo de la función de partición de estos sistemas. Este es un desafío a futuro para continuar con esta línea de investigación.

Como conclusión general podemos decir que hemos hallado bajo qué condiciones el máximo del cumulante y el punto de inflexión de la isoterma coinciden para el mismo valor de μ . En este sentido, hemos probado que el MCM es un método general y muy robusto para el cálculo del punto crítico de transición en sistemas condensación-evaporación.

8.5. Apéndice: Análisis alternativo

El desarrollo presentado hasta aquí está fuertemente basado en las propiedades del sistema, especialmente en las características de la función de distribución. En este apartado desarrollamos una fundamentación matemática desde un enfoque ligeramente diferente. En este caso, el desarrollo tendrá una importante componente mecanoestadística donde obtendremos las propiedades del sistema, del cumulante y del punto de inflexión a partir de la función de partición del mismo.

En primer lugar, el cubrimiento superficial medio puede ser escrito a partir de la función de partición del sistema,

$$\langle \theta \rangle = \frac{1}{N_{max}} \frac{\sum N e^{(-\beta U_N + \beta \mu N)}}{\sum e^{(-\beta U_N + \beta \mu N)}}, \quad (8.61)$$

donde N_{max} es el número máximo de partículas, U_N es la energía total del sistema con N partículas, $\beta = 1/k_B T$ como es usual y μ es el potencial químico. Tomando derivadas sobre la expresión anterior obtenemos:

$$\frac{\partial \langle \theta \rangle}{\partial \mu} = (\beta N_{max}) \langle m^2 \rangle \quad (8.62)$$

$$\frac{\partial^2 \langle \theta \rangle}{\partial \mu^2} = (\beta N_{max})^2 \langle m^3 \rangle \quad (8.63)$$

$$\frac{\partial^3 \langle \theta \rangle}{\partial \mu^3} = (\beta N_{max})^3 \left(\langle m^4 \rangle - 3 \langle m^2 \rangle^2 \right) \quad (8.64)$$

$$\frac{\partial^4 \langle \theta \rangle}{\partial \mu^4} = (\beta N_{max})^4 \left(\langle m^5 \rangle - 10 \langle m^3 \rangle \langle m^2 \rangle \right) \quad (8.65)$$

Aunque pueda parecer extraño que todas las derivadas dependan del tamaño del sistema, N_{max} , esto no es un problema ya que recordemos que el parámetro de orden $\langle m \rangle = \theta - \langle \theta \rangle$ depende de las fluctuaciones del sistema, directamente relacionadas

con el tamaño del mismo. Ahora bien, si tomamos la tercera derivada (Ec. 8.64) y normalizamos dicha ecuación por el factor $-3 \langle m^2 \rangle^2$ obtenemos,

$$\frac{\frac{\partial^3 \langle \theta \rangle}{\partial \mu^3}}{-3 \langle m^2 \rangle^2} = (\beta N_{max})^3 \frac{(\langle m^4 \rangle - 3 \langle m^2 \rangle^2)}{-3 \langle m^2 \rangle^2} \quad (8.66)$$

$$-\frac{\frac{\partial^3 \langle \theta \rangle}{\partial \mu^3}}{3 \langle m^2 \rangle^2} = (\beta N_{max})^3 \left(-\frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2} + 1 \right) \quad (8.67)$$

Está claro que la expresión entre paréntesis del segundo miembro de la ecuación anterior es el cumulante de cuarto orden de Binder, por lo tanto,

$$U = \frac{-1}{(\beta N_{max})^3 3 \langle m^2 \rangle^2} \cdot \frac{\partial^3 \langle \theta \rangle}{\partial \mu^3}. \quad (8.68)$$

De esta manera, hemos obtenido una expresión para el cumulante de Binder en función del potencial químico. Para determinar la ubicación del máximo del cumulante derivamos la expresión anterior y obtenemos,

$$\frac{\partial U}{\partial \mu} = \frac{-1}{(\beta N_{max})^3} \left[\frac{\partial^4 \langle \theta \rangle / \partial \mu^4}{3 \langle m^2 \rangle^2} - \frac{\partial^3 \langle \theta \rangle}{\partial \mu^3} \left(\frac{1}{(3 \langle m^2 \rangle^2)^2} \right) 6 \langle m^2 \rangle \frac{\partial \langle m^2 \rangle}{\partial \mu} \right]. \quad (8.69)$$

En primer lugar, a partir de la ecuación 8.62 vemos que $\frac{\partial \langle m^2 \rangle}{\partial \mu} = \frac{\partial^2 \langle \theta \rangle}{\partial \mu^2} \frac{1}{(\beta N_{max})}$ y por lo tanto a partir de la Ec. 8.63 obtenemos $\frac{\partial \langle m^2 \rangle}{\partial \mu} = (\beta N_{max}) \langle m^3 \rangle$. De esta manera, podemos ver que si $\langle m^3 \rangle = 0$ (condición para el punto de inflexión, ec. 8.63) para algún valor de μ , la derivada del cumulante se anula sólo si $\langle m^5 \rangle = 0$ (dado que $\frac{\partial^4 \langle \theta \rangle}{\partial \mu^4} = (\beta N_{max})^4 (\langle m^5 \rangle - 10 \langle m^3 \rangle \langle m^2 \rangle)$) para ese mismo valor de potencial químico. Es decir, la condición para que el cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma se produzcan para el mismo valor de potencial químico es que $\langle m^3 \rangle = 0$ y $\langle m^5 \rangle = 0$ simultáneamente. Esta condición sólo puede ser satisfecha si la distribución del sistema es *simétrica*.

Si la distribución no es simétrica, el punto de inflexión de la isoterma podría hallarse

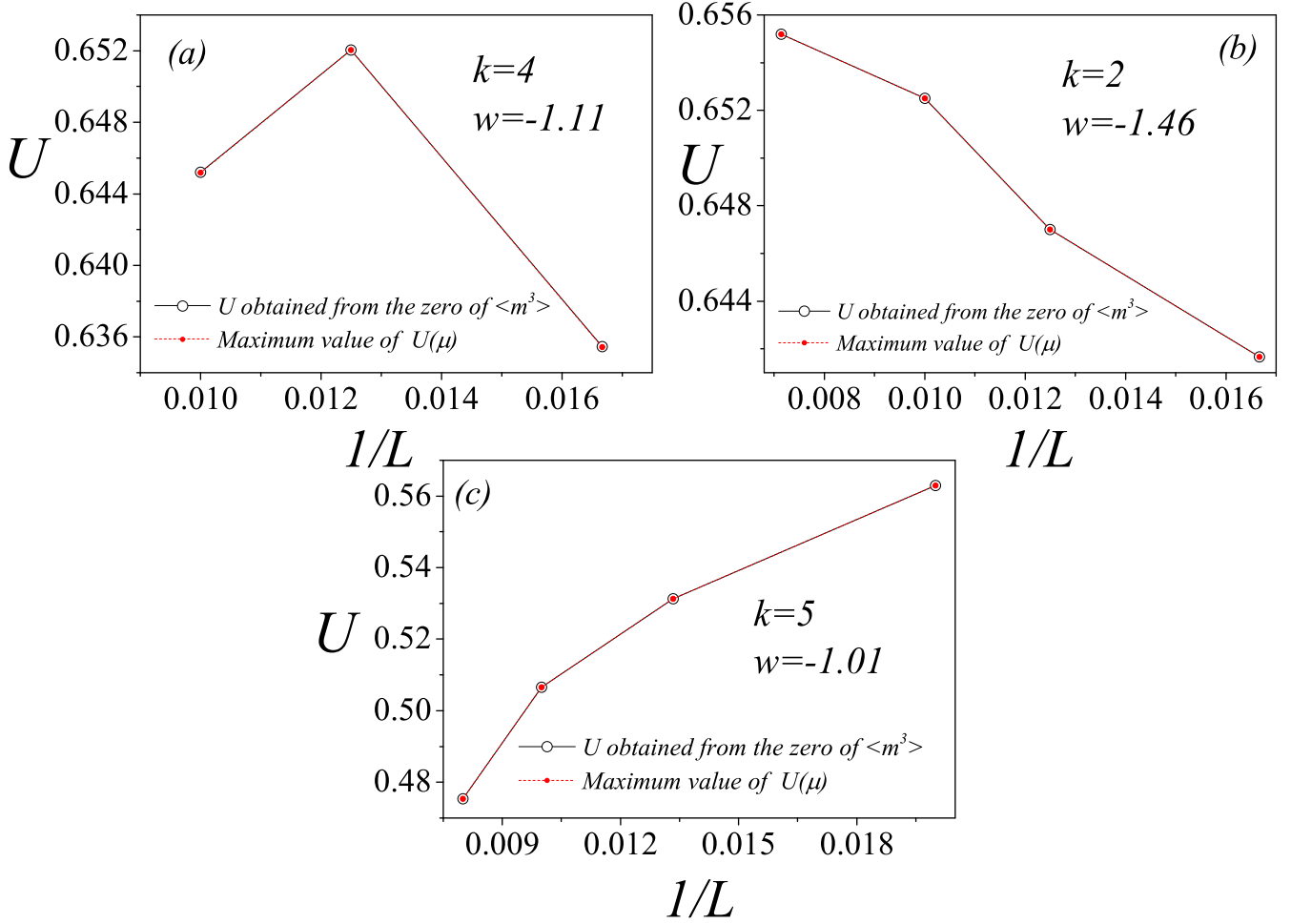


Figura 8.8: Cumulante de Binder obtenido mediante los dos enfoques. Los gráficos corresponden a baldosas cuadradas de tamaño $k = 2$ (a), dímeros lineales $k = 2$ (b) y pentámeros lineales $k = 5$ (c), todos adsorbidos sobre redes cuadradas de distintos tamaños.

buscando el máximo de $\langle m^2 \rangle$ (ec. 8.62) o el cero de $\langle m^3 \rangle$ (ec. 8.63) y luego calcular el cumulante de Binder para ese valor de potencial químico. Hemos realizado cálculos utilizando este enfoque con el objetivo comparar los resultados obtenidos con aquellos del MCM. En la figura 8.8 se puede observar una comparación de algunos valores del cumulante obtenidos a partir de las 2 metodologías. Se puede ver que en todos los casos estudiados no hay diferencia entre los dos enfoques, incluso para los sistemas más pequeños.

Capítulo 9

Conclusiones Generales y Perspectivas Futuras

En la presente tesis se realizó un estudio sistemático de la transición de fase del tipo condensación-evaporación que ocurre en mono-capas adsorbidas de partículas con interacciones laterales atractivas. El estudio fue dirigido desde el marco de las simulaciones de Monte Carlo y de la Mecánica Estadística, modelando los sistemas según el enfoque de gas de red con múltiple ocupación de sitio.

En primer lugar desarrollamos un método, denominado Método del Máximo del Cumulante, que permite obtener de manera simultánea la temperatura crítica T_c y el cubrimiento crítico θ_c de la transición de fase de condensación (es decir, determinar el punto crítico) para sistemas bidimensionales de mono-capas adsorbidas de partículas lineales y rígidas (k -meros) que interaccionan de manera atractiva. Este método consiste en una combinación de la técnica de Histogram Reweighting y las propiedades del cumulante de cuarto orden de Binder. Dicho método fue probado aplicándolo al cálculo del punto crítico de un sistema de monómeros atractivos adsorbidos sobre una red cuadrada ya que este sistema puede ser resuelto de manera exacta. Los resultados obtenidos a partir de esta metodología para el sistema de monómeros, $T_c = 0,56721$ y $\theta_c = 0,501$ (temperatura y cubrimiento crítico), mostraron una gran precisión al ser

comparados con los resultados de la solución exacta, $T_c^* = 0,56725$ y $\theta_c^* = 0,500$, es decir un error menor a $1/1000$ en el caso de T_c . Luego, este método fue aplicado al cálculo del punto crítico de un sistema de dímeros atractivos adsorbidos sobre redes cuadradas. Los resultados obtenidos en este caso lograron mejorar y corregir datos previos en la literatura (dada la precisión del método). En este sentido, la temperatura crítica obtenida $T_c = 0,692$ es ligeramente superior a la obtenida previamente en la cita [22] $T_c^* = 0,689$. Además fuimos capaces de concluir que el cubrimiento crítico está ligeramente apartado de $\theta_c^* = 0,500$ como se supuso en aquel trabajo, resultando ser $\theta_c = 0,489$. A pesar de la pequeña diferencia numérica, este resultado tiene una importancia teórica relevante ya que se espera que al pasar del sistema de monómeros al de dímeros (ocupan dos sitios de la red), la simetría entre sitio y partícula se rompe y el cubrimiento crítico debería desplazarse ligeramente de 0,5. De esta manera construimos el diagrama de fases con la ayuda de técnicas de escaleo de tamaño finito para el caso de dímeros, mostrando que éste es ligeramente asimétrico a diferencia del reportado en la cita [22].

En segundo lugar, aplicamos el Método del Máximo del Cumulante al estudio de sistemas de partículas atractivas lineales y rígidas de cadenas más largas (k -meros con $k = 2, 3, \dots, 7$) adsorbidas sobre redes cuadradas en presencia de anisotropía. Para simular el efecto de la anisotropía, los k -meros son forzados a adsorberse en una única dirección preferencial formando una fase nemática. Los resultados obtenidos en este caso evidenciaron que para todos los valores de k , los sistemas experimentan una transición de fase del tipo condensación-evaporación para temperaturas por debajo de cierta temperatura crítica. El MCM fue aplicado con éxito en estos casos y permitió obtener la temperatura crítica y cubrimiento crítico de transición para cada sistema (ver resultados en tabla 7.1). Se encontró un comportamiento del tipo ley de potencias para la temperatura crítica en función del tamaño del adsorbato, $T_c \sim k^{0,4}$, similar a la encontrada en el caso isotrópico [37]. En cuanto al comportamiento de θ_c en función de k , se encontró que el mismo decrece al aumentar el tamaño del k -mero como se espera

según los argumentos de simetría entre sitio y partícula presentados anteriormente. Los resultados obtenidos a partir de las simulaciones de Monte Carlo, fueron contrastados con una aproximación teórica desarrollada combinando la expresión exacta de la energía libre de Helmholtz por sitio para el sistema unidimensional con una generalización de la aproximación de Bragg-Williams para la múltiple ocupación de sitio. Este desarrollo analítico arrojó resultados cualitativos muy buenos y permitió soportar y dar confianza a las simulaciones de Monte Carlo, ya que es la primera vez que se reportan estos resultados en la literatura.

Por último, realizamos un estudio teórico-matemático del MCM con el objetivo de explicar las bases de su funcionamiento. Este método está basado en la observación fundamental de que el máximo del cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma se producen para el mismo valor de potencial químico. Mediante argumentos matemáticos nos propusimos explicar y mostrar que esta propiedad siempre se cumple para sistemas del tipo condensación-evaporación. Para ello modelamos una función de distribución $f(\theta)$ de carácter bimodal compuesta por una combinación lineal de dos funciones mono-modales normalizadas $g_1(\theta)$ y $g_2(\theta)$ representando las distribuciones de la fase diluida y condensada respectivamente. El único requerimiento sobre estas funciones (además de estar normalizadas y ser mono-modales) es que sean simétricas entre sí, sin importar su forma. A partir de esa formulación logramos mostrar que el máximo del cumulante de Binder y el punto de inflexión de la isoterma siempre coinciden para el mismo valor de potencial químico para todo sistema condensación-evaporación, o más aún para todo sistema cuya función de distribución presente las propiedades de $f(\theta)$. Este resultado fue corroborado (1) extendiendo los mismos hacia el límite termodinámico, donde la función de distribución de cubrimiento superficial es una distribución bimodal compuesta por dos Delta de Dirac; y (2) mediante simulaciones de MC sobre distintos sistemas: k -meros lineales sobre redes cuadradas y triangulares, S -meros adsorbidos sobre redes cuadradas y k^2 -meros sobre redes cuadradas. Los resultados de las simulaciones confirmaron en todos los casos que el máximo del cumulante y el punto

de inflexión coinciden para el mismo valor de μ . De esta manera, logramos mostrar en este último trabajo que el Método del Máximo del Cumulante es válido para ser aplicado a cualquier sistema del tipo evaporación-condensación cuya función de distribución exhiba ciertas características generales.

Para finalizar, podemos decir que hemos desarrollado un método para el cálculo del punto crítico de la transición de condensación que fue aplicado con éxito en numerosos sistemas adsorción-desorción y su validez ha sido demostrada mediante argumentos matemáticos. De esta manera, el método resulta ser una valiosa herramienta para estudiar distintos sistemas en presencia de esta transición de fase. Este punto es de crucial importancia ya que la complejidad inherente de los sistemas donde los adsorbatos tienen formas no-esféricas y con múltiple ocupación de sitio ha impedido el desarrollo de soluciones teóricas satisfactorias, dando lugar a las simulaciones computacionales como el método más utilizado y eficaz. En este sentido, desarrollar metodologías computacionales que permitan obtener las propiedades críticas de los sistemas estudiados es de gran relevancia y de continuo crecimiento en el campo.

9.1. Perspectivas Futuras

- Aplicar la metodología desarrollada al estudio de sistemas de adsorción de partículas con distintas formas, adsorbidas sobre distintos tipos de redes que asemejen sistemas reales y que puedan medirse experimentalmente. Como por ejemplo, distintos tipos de proteínas, moléculas rígidas o flexibles, partículas auto-ensamblantes, etc.
- Diseñar e implementar un estudio sistemático de errores en la determinación del punto crítico para distintos sistemas con el objetivo de identificar claramente tanto el alcance como las limitaciones del método presentado.
- Encontrar una justificación del método a partir de hipótesis incluso más generales que las establecidas en la presente tesis.

- Extender el estudio de adsorción varillas rígidas en presencia de anisotropía a tamaños de adsorbato superiores a los estudiados en este trabajo.
- Desarrollar simulaciones de Monte Carlo de estos sistemas implementando un algoritmo de Hyper Parallel Tempering con el objetivo de mejorar la eficiencia en los cálculos y sobre todo poder barrer un espectro más continuo de temperaturas (o interacciones).

Publicaciones relacionadas con la presente Tesis:

- *Histogram-based methodology for the determination of the critical point in condensation-evaporation systems*, G. Dos Santos, D. Linares, Antonio J. Ramirez-Pastor. Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, 2017, vol. 2017, no 7, p. 073211.
- *Statistical thermodynamics of aligned rigid rods with attractive lateral interactions: Theory and Monte Carlo simulations*, G. Dos Santos, D. Linares, Antonio J. Ramirez-Pastor. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2018, vol. 495, p. 81-93.
- *Maximum Cumulant Method for studying condensation-evaporation phase transitions*, G. Dos Santos, D. Linares, Antonio J. Ramirez-Pastor. Physical Review E, 2018, vol. 98, no 3, p. 032134.

Bibliografía

- [1] J. Toth. *Adsorption. Surfactant Science*. Taylor & Francis, 2002.
- [2] J.U. Keller and R. Staudt. *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*. Springer, 2005.
- [3] W.J.A. Thomas and B.D.A. Crittenden. *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann, 1998.
- [4] K. Otto. *Proc. 4th International Conference on Alternative Energy Sources Elmau, Florida, EEUU*, 1981.
- [5] Alan L. Myers and Georges Belfort. *Fundamentals of adsorption : proceedings of the Engineering Foundation conference held at Schloss Elmau, Bavaria, West Germany, May 6-11, 1983; sponsored by Engineering Foundation ; cosponsored by American Institute of Chemical Engineers, Deutsche Vereinigung fur Chemie- und Verfahrenstechnik*. Engineering Foundation, 1984.
- [6] HP Bonzel. The role of surface science experiments in understanding heterogeneous catalysis. *Surface Science*, 68:236–258, 1977.
- [7] S Sircar and AL Myers. Equilibrium adsorption of gases and liquids on heterogeneous adsorbents, a practical viewpoint. *Surface science*, 205(3):353–386, 1988.

- [8] Mounir Tarek, Rémi Kahn, and Evelyne Cohen de Lara. Modelization of experimental isotherms of n-alkanes in nax zeolite. *Zeolites*, 15(1):67–72, 1995.
- [9] JosÃ© A. C. Silva and AlÃrio E. Rodrigues. Multisite langmuir model applied to the interpretation of sorption of n-paraffins in 5a zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(6):2434–2438, 1999.
- [10] Władysław Rudzinski and Douglas Hugh Everett. *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. Academic Press, 2012.
- [11] F Romá, JL Riccardo, and AJ Ramirez-Pastor. Semiempirical model for adsorption of polyatomics. *Langmuir*, 22(7):3192–3197, 2006.
- [12] Ernst Ising. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 31(1):253–258, 1925.
- [13] AJ Ramirez-Pastor, TP Eggarter, VD Pereyra, and JL Riccardo. Statistical thermodynamics and transport of linear adsorbates. *Physical Review B*, 59(16):11027, 1999.
- [14] AJ Ramirez-Pastor, A Aligia, F Romá, and JL Riccardo. Multisite-occupancy adsorption and surface diffusion of linear adsorbates in low dimensions: rigorous results for a lattice gas model. *Langmuir*, 16(11):5100–5105, 2000.
- [15] Lars Onsager. Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition. *Physical Review*, 65(3-4):117, 1944.
- [16] DA Matoz-Fernandez, DH Linares, and AJ Ramirez-Pastor. Critical behavior of long straight rigid rods on two-dimensional lattices: Theory and monte carlo simulations. *The Journal of chemical physics*, 128(21):214902, 2008.
- [17] DA Matoz-Fernandez, DH Linares, and AJ Ramirez-Pastor. Determination of the critical exponents for the isotropic-nematic phase transition in a sys-

- tem of long rods on two-dimensional lattices: Universality of the transition. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(5):50007, 2008.
- [18] P Longone, DH Linares, and AJ Ramirez-Pastor. The effect of the lateral interactions on the critical behavior of long straight rigid rods on two-dimensional lattices. *Papers in Physics*, 1:010005, 2009.
 - [19] P Longone, DH Linares, and AJ Ramirez-Pastor. Critical behavior of attractive rigid rods on two-dimensional lattices. *The Journal of Chemical Physics*, 132(18):184701, 2010.
 - [20] F Romá, AJ Ramirez-Pastor, and JL Riccardo. Critical behavior of repulsive linear k-mers on square lattices at half coverage: Theory and monte carlo simulations. *Physical Review B*, 68(20):205407, 2003.
 - [21] PM Pasinetti, F Romá, and AJ Ramirez-Pastor. First-order phase transitions in repulsive rigid k-mers on two-dimensional lattices. *The Journal of chemical physics*, 136(6):064113, 2012.
 - [22] AJ Ramirez-Pastor, JL Riccardo, and VD Pereyra. Monte carlo study of dimer adsorption at monolayer on square lattices. *Surface science*, 411(3):294–302, 1998.
 - [23] RH Fowler and GS Rushbrooke. An attempt to extend the statistical theory of perfect solutions. *Transactions of the Faraday Society*, 33:1272–1294, 1937.
 - [24] Pieter W Kasteleyn. The statistics of dimers on a lattice: I. the number of dimer arrangements on a quadratic lattice. *Physica*, 27(12):1209–1225, 1961.
 - [25] Pieter W Kasteleyn. Dimer statistics and phase transitions. *Journal of Mathematical Physics*, 4(2):287–293, 1963.

- [26] Alain J Phares, Francis J Wunderlich, David W Grumbine, and Jonathan D Curley. The entropy curves for interacting dimers on a square lattice. *Physics Letters A*, 173:365–368, 1993.
- [27] JE González, AJ Ramirez-Pastor, and VD Pereyra. Adsorption of dimer molecules on triangular and honeycomb lattices. *Langmuir*, 17(22):6974–6980, 2001.
- [28] F Romá, AJ Ramirez-Pastor, and JL Riccardo. Universality class of interacting k-mers in a two-dimensional lattice system. *Physical Review B*, 72(3):035444, 2005.
- [29] Małgorzata Borówko and Wojciech Rżysko. Critical behavior of dimers in monolayers adsorbed on heterogeneous solid surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 244(1):1–8, 2001.
- [30] W Rżysko and M Borówko. Phase diagrams of heteronuclear dimers adsorbed on a square lattice. *The Journal of chemical physics*, 117(9):4526–4531, 2002.
- [31] W Rżysko and M Borówko. Phase behavior of unsymmetrical dimers on a square lattice. *Surface science*, 600(4):890–896, 2006.
- [32] W Rżysko and M Borówko. Non-universal critical behaviour of heteronuclear dimers on a square lattice. a monte carlo study. *Surface science*, 520(3):151–157, 2002.
- [33] W Rżysko and M Borówko. Phase behaviour of heteronuclear dimers adsorbed on square and triangular lattices. a monte carlo study. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 326(1-2):1–12, 2003.
- [34] W Rżysko and M Borowko. Monte carlo study of adsorption of heteronuclear dimers on heterogeneous surfaces. *Thin Solid Films*, 425(1-2):304–311, 2003.

- [35] W Rżysko and K Binder. Phase behaviour of heteronuclear dimers in three-dimensional systems—a monte carlo study. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20, 2008.
- [36] W Rżysko and M Borówko. Computer simulation of phase diagrams of trimers adsorbed on a square lattice. *Physical Review B*, 67(4):045403, 2003.
- [37] P Longone, M Dávila, Jose Luis Riccardo, and Antonio Jose Ramirez-Pastor. Phase behavior of attractive k-mers on two-dimensional lattices: a study from quasi-chemical approximation. *Adsorption*, 19(2-4):509–519, 2013.
- [38] Sunil K Sinha. Ordering in two dimensions. *Geneva, Wis, 28-30 May 1980*, page 1980, 1980.
- [39] Cyril Domb. *Phase transitions and critical phenomena*, volume 19. Elsevier, 2000.
- [40] David P Landau and Kurt Binder. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge university press, 2014.
- [41] E Ao Guggenheim. The principle of corresponding states. *The Journal of Chemical Physics*, 13(7):253–261, 1945.
- [42] Michael E Fisher. The free energy of a macroscopic system. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 17(5):377–410, 1964.
- [43] Vladimir Privman. *Finite size scaling and numerical simulation of statistical systems*. World Scientific Singapore, 1990.
- [44] Kurt Binder. Finite size scaling analysis of ising model block distribution functions. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 43(2):119–140, 1981.
- [45] K Binder. The monte carlo method for the study of phase transitions: A review of some recent progress. *Journal of Computational Physics*, 59(1):1–55, 1985.

- [46] Kurt Binder, Dieter Heermann, Lyle Roelofs, A John Mallinckrodt, and Susan McKay. Monte carlo simulation in statistical physics. *Computers in Physics*, 7(2):156–157, 1993.
- [47] William A Steele. The interaction of gases with solid surfaces. 1974.
- [48] Terrell L Hill. *An introduction to statistical thermodynamics*. Courier Corporation, 1986.
- [49] G Zgrablich. *Annales universitatis mariae curie-sklodowska. Lublin*, 54(17):285, 2000.
- [50] Władysław Rudzinski, William Arthur Steele, Giorgio Zgrablich, et al. *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*. Elsevier, 1997.
- [51] K Huang. Statistical mechanics (john willey and sons, new york, 1963); a. omont. *J. Phys.(Paris)*, 38:1343, 1977.
- [52] Paul J Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [53] J de Cloizeaux and G Jannick. Polymers in solution. In *Their Modelling and Structure*. Clarendon Press Oxford, 1990.
- [54] PD Gujrati and Mukesh Chhajer. New statistical mechanical treatment of systems near surfaces. i. theory and principles. *The Journal of chemical physics*, 106(13):5599–5614, 1997.
- [55] Jose L Riccardo, Federico J Roma, and Antonio J Ramirez-Pastor. Adsorption of polyatomics: theoretical approaches in model systems and applications. *International Journal of Modern Physics B*, 20(28):4709–4778, 2006.
- [56] AJ Ramirez-Pastor, JL Riccardo, and VD Pereyra. Adsorption thermodynamics with multisite occupancy at criticality. *Langmuir*, 16(26):10167–10174, 2000.

- [57] AJ Ramirez-Pastor and F Bulnes. Differential heat of adsorption in the presence of an order–disorder phase transition. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 283(1-2):198–203, 2000.
- [58] Nicholas Metropolis, Arianna W Rosenbluth, Marshall N Rosenbluth, Augusta H Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [59] Robert H Swendsen and Jian-Sheng Wang. Replica monte carlo simulation of spin-glasses. *Physical review letters*, 57(21):2607, 1986.
- [60] CJ Geyer et al. Computing science and statistics: Proceedings of the 23rd symposium on the interface. *American Statistical Association, New York*, 156, 1991.
- [61] Yuji Sugita and Yuko Okamoto. Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding. *Chemical physics letters*, 314(1-2):141–151, 1999.
- [62] David A Kofke. On the acceptance probability of replica-exchange monte carlo trials. *The Journal of chemical physics*, 117(15):6911–6914, 2002.
- [63] David A Kofke. Erratum: On the acceptance probability of replica-exchange monte carlo trials [j. chem. phys. 117, 6911 (2002)]. *The Journal of chemical physics*, 120(22):10852–10852, 2004.
- [64] KY Sanbonmatsu and AE Garcia. Structure of met-enkephalin in explicit aqueous solution using replica exchange molecular dynamics. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, 46(2):225–234, 2002.
- [65] A Schug, T Herges, and W Wenzel. All-atom folding of the three-helix hiv accessory protein with an adaptive parallel tempering method. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, 57(4):792–798, 2004.

- [66] Nitin Rathore, Manan Chopra, and Juan J de Pablo. Optimal allocation of replicas in parallel tempering simulations. *The Journal of chemical physics*, 122(2):024111, 2005.
- [67] Aminata Kone and David A Kofke. Selection of temperature intervals for parallel-tempering simulations. *The Journal of chemical physics*, 122(20):206101, 2005.
- [68] ZW Salsburg, JD Jacobson, W Fickett, and WW Wood. Application of the monte carlo method to the lattice-gas model. i. two-dimensional triangular lattice. *The Journal of Chemical Physics*, 30(1):65–72, 1959.
- [69] Alan M Ferrenberg and Robert H Swendsen. New monte carlo technique for studying phase transitions. *Physical review letters*, 61(23):2635, 1988.
- [70] Alan M Ferrenberg and Robert H Swendsen. Optimized monte carlo data analysis. *Physical Review Letters*, 63(12):1195, 1989.
- [71] Alan M Ferrenberg and Robert H Swendsen. Optimized monte carlo data analysis. *Computers in Physics*, 3(5):101–104, 1989.
- [72] Terrell L Hill. *Thermodynamics of small systems*. Courier Corporation, 1994.
- [73] Noé G Almarza, JM Tavares, and MM Telo da Gama. Effect of polydispersity on the ordering transition of adsorbed self-assembled rigid rods. *Physical Review E*, 82(6):061117, 2010.
- [74] LG López, DH Linares, and AJ Ramirez-Pastor. Comment on effect of polydispersity on the ordering transition of adsorbed self-assembled rigid rods. *Physical Review E*, 85(5):053101, 2012.
- [75] Anne Boutin, Roland J-M Pellenq, and David Nicholson. Molecular simulation of the stepped adsorption isotherm of methane in alpo4-5. *Chemical physics letters*, 219(5-6):484–490, 1994.

- [76] Véronique Lachet, Anne Boutin, Roland J-M Pellenq, David Nicholson, and Alain H Fuchs. Molecular simulation study of the structural rearrangement of methane adsorbed in aluminophosphate alpo4-5. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(21):9006–9013, 1996.
- [77] Ravi Radhakrishnan and Keith E Gubbins. Quasi-one-dimensional phase transitions in nanopores: pore-pore correlation effects. *Physical review letters*, 79(15):2847, 1997.
- [78] Thierry Maris, Thijs JH Vlugt, and Berend Smit. Simulation of alkane adsorption in the aluminophosphate molecular sieve alpo4- 5. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(37):7183–7189, 1998.
- [79] C Martin, N Tosi-Pellenq, J Patarin, and JP Coulomb. Sorption properties of alpo4-5 and sapo-5 zeolite-like materials. *Langmuir*, 14(7):1774–1778, 1998.
- [80] L Onsager. L. onsager, ann. ny acad. sci. 51, 627 (1949). *Ann. NY Acad. Sci.*, 51:627, 1949.
- [81] Bruno H Zimm. Application of the methods of molecular distribution to solutions of large molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 14(3):164–179, 1946.
- [82] Akira Isihara. Determination of molecular shape by osmotic measurement. *The Journal of Chemical Physics*, 18(11):1446–1449, 1950.
- [83] Akira Isihara. Theory of anisotropic colloidal solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 19(9):1142–1147, 1951.
- [84] Paul J Flory. Thermodynamics of high polymer solutions. *The Journal of chemical physics*, 10(1):51–61, 1942.
- [85] Maurice L Huggins. Some properties of solutions of long-chain compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 46(1):151–158, 1942.

- [86] Maurice L Huggins. Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 43(1):1–32, 1942.
- [87] Maurice L Huggins. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. iv. dependence on concentration. *Journal of the American Chemical Society*, 64(11):2716–2718, 1942.
- [88] Edward Armand Guggenheim. Statistical thermodynamics of mixtures with zero energies of mixing. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 183(993):203–212, 1944.
- [89] Edmund A DiMarzio. Statistics of orientation effects in linear polymer molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 35(2):658–669, 1961.
- [90] Robert Zwanzig. First-order phase transition in a gas of long thin rods. *The Journal of Chemical Physics*, 39(7):1714–1721, 1963.
- [91] DA Matoz-Fernandez, DH Linares, and AJ Ramirez-Pastor. New isotherm for multisite occupancy adsorption of long, straight rigid rods. *Langmuir*, 27(6):2456–2463, 2011.
- [92] RLC Vink. Liquid crystals in two dimensions: First-order phase transitions and nonuniversal critical behavior. *Physical review letters*, 98(21):217801, 2007.
- [93] Anandamohan Ghosh and Deepak Dhar. On the orientational ordering of long rods on a lattice. *EPL (Europhysics Letters)*, 78(2):20003, 2007.
- [94] Deepak Dhar, R Rajesh, and Jürgen F Stilck. Hard rigid rods on a bethe-like lattice. *Physical Review E*, 84(1):011140, 2011.
- [95] Joyjit Kundu, R Rajesh, Deepak Dhar, and Jürgen F Stilck. Nematic-disordered phase transition in systems of long rigid rods on two-dimensional lattices. *Physical Review E*, 87(3):032103, 2013.
- [96] Joyjit Kundu and R Rajesh. Phase transitions in a system of hard rectangles on the square lattice. *Physical Review E*, 89(5):052124, 2014.

- [97] Joyjit Kundu and R Rajesh. Asymptotic behavior of the isotropic-nematic and nematic-columnar phase boundaries for the system of hard rectangles on a square lattice. *Physical Review E*, 91(1):012105, 2015.
- [98] Karl F Freed. *Renormalization group theory of macromolecules*. J. Wiley, 1987.
- [99] Sin-Doo Lee. The onsager-type theory for nematic ordering of finite-length hard ellipsoids. *The Journal of Chemical Physics*, 89(11):7036–7037, 1988.
- [100] Adam Samborski, Glenn T Evans, Carl P Mason, and Michael P Allen. The isotropic to nematic liquid crystal transition for hard ellipsoids: An onsager-like theory and computer simulations. *Molecular Physics*, 81(2):263–276, 1994.
- [101] Broto Tjipto-Margo and Glenn T Evans. The onsager theory of the isotropic–nematic liquid crystal transition: Incorporation of the higher virial coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 93(6):4254–4265, 1990.
- [102] James W Evans. Random and cooperative sequential adsorption. *Reviews of modern physics*, 65(4):1281, 1993.
- [103] J Talbot, G Tarjus, PR Van Tassel, and P Viot. From car parking to protein adsorption: an overview of sequential adsorption processes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 165(1-3):287–324, 2000.
- [104] Grzegorz Kondrat. The effect of impurities on jamming in random sequential adsorption of elongated objects. *The Journal of chemical physics*, 124(5):054713, 2006.
- [105] Nikolai I Lebovka, Natalia N Karmazina, Yuri Yu Tarasevich, and Valeri V Laptev. Random sequential adsorption of partially oriented linear k-mers on a square lattice. *Physical Review E*, 84(6):061603, 2011.

- [106] Yuri Yu Tarasevich, Valeri V Laptev, Nikolai V Vygornitskii, and Nikolai I Lebovka. Impact of defects on percolation in random sequential adsorption of linear k-mers on square lattices. *Physical Review E*, 91(1):012109, 2015.
- [107] Yuri Yu Tarasevich, Andrei S Burmistrov, Taisiya S Shinyaeva, Valeri V Laptev, Nikolai V Vygornitskii, and Nikolai I Lebovka. Percolation and jamming of linear k-mers on a square lattice with defects: Effect of anisotropy. *Physical Review E*, 92(6):062142, 2015.
- [108] Alfred Clark. *The theory of adsorption and catalysis*, volume 18. Academic Press, 1970.
- [109] A Patrykiewicz, Stefan Sokółowski, and Kurt Binder. Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice. *Surface Science Reports*, 37(6-8):207–344, 2000.
- [110] AJ Phares, Pedro Marcelo Pasinetti, DW Grumbine Jr, and FJ Wunderlich. Dimer adsorption on square surfaces with first-and second-neighbor interactions. *Physica B: Condensed Matter*, 406(5):1096–1105, 2011.